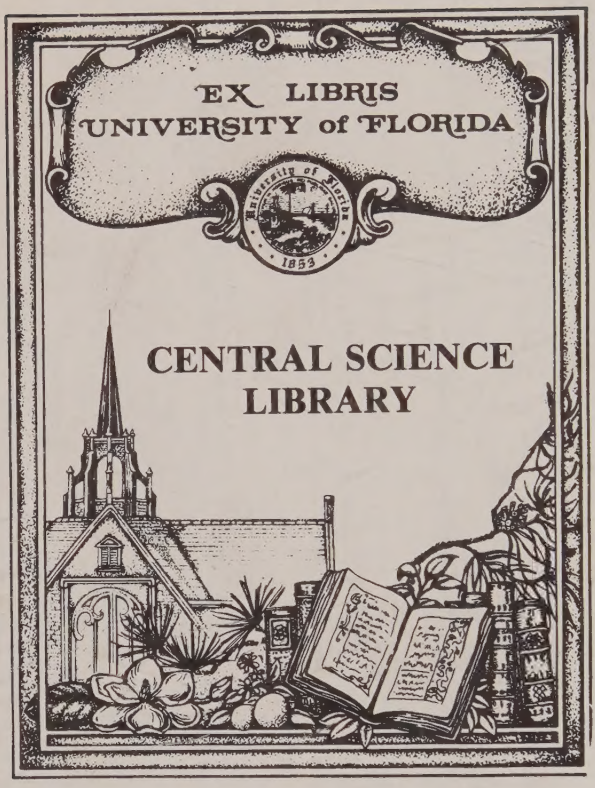

EX LIBRIS
UNIVERSITY of FLORIDA
CENTRAL SCIENCE
LIBRARY

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/bwb_Y0-AAH-210

This is an authorized facsimile
of the original book, printed by
microfilm-xerography on acid-free paper.

UNIVERSITY MICROFILMS INTERNATIONAL
Ann Arbor, Michigan, U.S.A.
London, England
1979

LA

# THÉORIE DU RAYONNEMENT

## ET LES QUANTA.

---

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DE LA

**Réunion tenue à Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911.**

SOUS LES AUSPICES DE M. E. SOLVAY.

**Publiés par MM. P. LANGEVIN et M. de BROGLIE.**

1ère Conseil de Physique

[I Institut Solvay, Conseils. Institut I.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1912

PB805 174

PHYSICS DEPT. LIBRARY
530.6
I59
1st.—2nd

# CONSEIL DE PHYSIQUE.

Un Conseil scientifique (sorte de Congrès privé) s'est réuni à Bruxelles, sous les auspices de M. Ernest Solvay, du 30 octobre au 3 novembre 1911, dans le but de discuter une série de points controversés des théories physiques modernes.

Les participants à ce Conseil scientifique étaient :

Président, le professeur H.-A. Lorentz, de Leyde.

Pour l'Allemagne, les professeurs W. Nernst, de Berlin; M. Planck, de Berlin; H. Rubens, de Berlin; A. Sommerfeld, de Munich; W. Wien, de Wurzbourg; le président E. Warburg, de la Reichsanstalt, de Charlottenbourg.

Pour l'Angleterre, les professeurs J.-H. Jeans, de Cambridge, et E. Rutherford, de Manchester.

Pour la France, les professeurs M. Brillouin, M^me^ Curie, P. Langevin, J. Perrin, H. Poincaré, de Paris.

Pour l'Autriche, les professeurs A. Einstein, de Prague; F. Hasenöhrl, de Vienne.

Les professeurs H. Kamerlingh Onnes, de Leyde (Hollande), et Martin Knudsen, de Copenhague (Danemark).

Les secrétaires du Conseil scientifique étaient le D^r^ R. Goldschmidt, de Bruxelles; le D^r^ M. de Broglie, de Paris; le D^r^ F.-A. Lindemann, de Berlin.

Les collaborateurs de M. Ernest Solvay qui assistaient au Conseil étaient le D^r^ Ed. Herzen, de Bruxelles, et le D^r^ G. Hostelet, de Bruxelles.

Lord Rayleigh, de Londres, et le professeur J.-D. van der Waals, d'Amsterdam, ont également participé officiellement au Conseil, mais sans y assister.

235810

LA

# THÉORIE DU RAYONNEMENT

## ET LES QUANTA.

---

## ALLOCUTION

DE

M. ERNEST SOLVAY,

### A L'OUVERTURE DU « CONSEIL DE PHYSIQUE »

TENU A BRUXELLES LE 30 OCTOBRE 1911.

---

30 octobre 1911.

MADAME, MESSIEURS,

J'éprouve une suprême satisfaction à me voir aujourd'hui entouré de savants éminents alors surtout qu'en partie je suis cause de leur réunion. Rien dans mon passé ne semblait devoir autoriser une si enviable situation, si ce n'est cependant mes aspirations constantes et vives vers la Science. Je vous remercie du fond du cœur, Messieurs, pour le grand honneur que vous me faites en vous réunissant ici.

Je vous remercie aussi au nom de M. Nernst, car c'est lui qui eut l'idée première de ce « Conseil »; il a provoqué et dirigé le mouvement comme un vrai dynamiste qu'il est.

Excusez-moi de ne pas prononcer de discours; je ne m'en sens pas



295810

le droit, et d'autres pourront le faire avec toute l'autorité voulue s'il y a lieu. Je me bornerai donc à émettre un vœu très vif, c'est que le « Conseil » soit fructueux.

Je voudrais maintenant, conformément à ma lettre de convocation et avant que vous abordiez l'ordre du jour du « Conseil », vous dire un mot de l'étude gravito-matérialitique que j'ai fait imprimer à l'occasion de notre réunion. Vous en avez reçu chacun un exemplaire, mais trop tardivement pour en prendre connaissance. Vous verrez, quand ce sera possible, que le fond de mes recherches et celui des vôtres sont communs, en ce sens qu'ils se rapportent l'un et l'autre à la constitution de la matière, de l'espace et de l'énergie; et cela prouve que si M. Nernst n'avait pas songé tout d'abord à réunir un « Conseil » sur le sujet, j'aurais peut-être pu, curieuse rencontre de situations, songer à le faire moi-même, si j'en avais eu l'audace, pour vous soumettre mon étude; je pense, en effet, avec fermeté, qu'elle conduit à la connaissance exacte, et par conséquent définitive, des éléments finis fondamentaux de l'Univers actif.

La méthode que j'ai suivie a été déductive. Je suis parti initialement d'une conception générale préalable qui pût, à mon sens, satisfaire l'esprit philosophique constructif le plus scrupuleux : éther direct et éther inverse atomiquement et invariablement cubifiables; surface matérielle séparatrice constituée par des faces d'atomes alternativement positives et négatives; concurrence universelle entre ces deux éthers différenciés, quoique identiques au fond, par l'intermédiaire de molécules spacifiables et superficialisables; spacification et superficialisation énergétiquement produites, et énergie exclusivement engendrée par contacts moléculaires. Le contact moléculaire, négligé jusqu'ici, devient un élément essentiel supérieur dans ma théorie. Je suis parti ensuite de l'admirable loi newtonienne incontestée et, par conséquent, capable de satisfaire l'esprit scientifique le plus rigoureux, ou plus justement, je suis parti de l'admirable troisième loi de Képler qui renferme l'essentiel de la précédente pour mon problème, et, avec ces deux bases de départ seulement, je me suis imposé de restituer

l'Univers actif avec le mécanisme intime, déterminé, de ses éléments primordiaux. Certes, mon travail fondamental n'est pas fini, vous le remarquerez bien; il n'est ni parfait ni complet; bien des éléments de suite y manquent qui sont déjà presque entièrement établis; j'ai dû, à mon extrême regret, exposer mes résultats acquis avec précipitation. Dans un an, l'étude atteindra sans doute un degré d'achèvement général admissible, et je regrette à ce point de vue que le « Conseil » n'ait pu être ajourné jusque-là.

Vous verrez donc qu'au fond, d'après ce qui précède, cette étude est d'ordre plutôt de philosophie physique que de physique courante. J'émets depuis plus de quarante ans l'opinion que, pour la reconstitution mentale *essentielle* de l'Univers actif à laquelle nous travaillons tous avec conviction, le dernier mot de suprême éclairement devra être dit par le philosophe plutôt que par l'expérimentateur : dans cette voie, ce ne sera plus, en général, l'expérience qui devra, par la suite, continuer à provoquer le calcul, c'est le calcul qui devra surtout, dorénavant, provoquer l'expérience. Je me suis représenté, déjà alors, la méthode purement expérimentale, qui exige le minimum de contention d'esprit, comme ne devant être qu'un outil transitoire dans l'histoire de la science de principes et j'ai pensé que la suprématie, à ce point de vue et à un moment donné, reviendrait de droit à la méthode philosophique châtiée, s'appuyant sur la contention de la pensée avant de s'appuyer sur l'expérience. D'après cela, on aurait donc, dans la dernière période, involontairement et par nécessité temporaire, parcouru une voie conduisant à la complexité et même au mystérieux plutôt qu'au simple, et menant ainsi au désintéressement de l'objectivité des éléments et des causes de leurs manifestations. Cette voie doit être abandonnée à notre époque, telle est ma pensée, car le philosophe moderne, qui veut être précis et correctement curieux, c'est-à-dire exclusivement objectiviste, cherche par le fait à voir l'Univers actif tel qu'il est dans sa réalité et non tel qu'on peut artificiellement se le représenter dans ses multiples phénomènes, souvent avec une grande fantaisie.

Ainsi en est-il, à mon sens, de la théorie cinétique de la matière. N'ayant pas préalablement calculé l'énergie dans son essence même, ainsi que je crois l'avoir fait en gravito-matérialitique, on n'a pu mettre au jour l'élément tout simple qui la représente exclusivement et qui est la *surface de contact moléculaire* par unité de volume; et, dès lors, on s'est trouvé dans l'obligation de construire artificiellement un état de la matière, *l'état cinétique*, qui pût donner une représentation analytique des variations de l'énergie d'un système.

Il ne peut y avoir de doute pour moi que la matière particulaire ne possède pas par elle-même du mouvement, qu'elle n'en prend d'une façon visible, dans certains cas, que pour se désénergétiser lorsqu'elle est énergétisée avec excès. Si, par exemple, les particules colloïdales qui sont en suspension dans un liquide avaient le même pouvoir d'absorption que celui-ci, elles ne subiraient pas, d'après ma conception, la nécessité de se mettre en mouvement brownien, attendu qu'elles n'auraient en aucun cas à écouler un excès d'énergie. Il me paraît ainsi vraisemblable, à première réflexion, que, dans un bain approprié, des particules colloïdales très peu absorbantes, soumises à l'influence de radiations ne possédant que le minimum d'énergie ou de radiations ne se transformant pas en chaleur à leur contact, pourraient très bien ne pas se mettre en mouvement brownien, alors qu'elles le feraient néanmoins dans le cas contraire. Ce fait pourrait sans doute être vérifié.

Ainsi doit-il en être encore, je pense, de l'explication que l'on donne de l'origine de l'énergie des corps radio-actifs, s'enchaînant d'ailleurs assez bien avec celle que l'on donne du mouvement brownien. Il eût été, me semble-t-il, bien plus logique, mais beaucoup plus laborieux, puisqu'il eût fallu pour cela réformer les vues courantes sur l'organisation de la matière, d'admettre que les corps radioactifs s'alimentent en énergie dans le milieu ambiant, idée que Curie lui-même avait émise au début de ses recherches. Sans entrer dans le détail justificatif de la question, il me paraît vraisemblable, ici encore, que, si l'on mélan-

geait intimement un sel de radium avec une certaine quantité de chlorure d'argent, la moitié de ce mélange étant emprisonnée dans du plomb sans vides, et l'autre moitié étant simplement placée à l'air libre dans l'obscurité et dans les mêmes conditions, on trouverait que cette dernière partie noircirait le chlorure bien plus que la première pendant le même temps, ce qui prouverait le fait de l'alimentation énergétique du radium par le milieu ambiant.

Je me limite à ces deux cas. Si l'expérimentation me donnait raison, il serait ainsi confirmé, qu'à notre époque et en fait de principes, le raisonnement avant l'expérience égarera moins souvent que le raisonnement après l'expérience.

J'ai cru, Madame, Messieurs, devoir vous communiquer les vues qui précèdent dans la pensée qu'elles aideraient à vous éclairer sur ma vraie situation dans cette réunion, ayant le souci de me présenter objectivement à vous, c'est-à-dire avec la même sincérité que celle qui domine mes investigations scientifiques.

**Je suis heureux maintenant de céder ma place à notre éminent président, M. Lorentz.**

# DISCOURS D'OUVERTURE DE M. LORENTZ.

Selon un désir exprimé par M. Solvay, j'aurai l'honneur de présider vos séances et les discussions bien animées, je l'espère, dont cette salle retentira. J'apprécie hautement la marque de confiance qui m'a été donnée, et j'en profite tout d'abord pour exprimer la joie que j'éprouve en voyant réunis aujourd'hui presque tous les savants auxquels M. Solvay a adressé son invitation. Ne désirant rien mieux que de commencer vos travaux, vous n'attendez pas de moi un long discours préliminaire. Aussi vous l'épargnerai-je; mais vous me permettrez cependant de dire quelques mots sur le but de ce Conseil scientifique et sur les questions importantes dont nous aurons à nous occuper. Je dis *importantes*, parce qu'elles touchent aux principes mêmes de la Mécanique et aux propriétés les plus intimes de la matière. Peut-être même, espérons qu'il n'en sera pas ainsi, les équations fondamentales de l'Électrodynamique et nos idées sur la nature de l'éther, s'il est encore permis d'employer ce mot, se trouveront-elles quelque peu compromises.

Les recherches modernes ont fait ressortir de plus en plus les graves difficultés qu'on rencontre quand on cherche à se représenter les mouvements des plus petites particules des corps pondérables et la liaison entre ces particules et les phénomènes qui se produisent dans l'éther. A l'heure qu'il est, nous sommes loin de la pleine satisfaction d'esprit que la théorie cinétique des gaz, étendue peu à peu aux fluides, aux dissolutions diluées et à des systèmes d'électrons, pouvait donner aux physiciens d'il y a une vingtaine ou une dizaine d'années. Au lieu de cela, nous avons maintenant le sentiment de nous trouver dans une impasse, les

anciennes théories s'étant montrées de plus en plus impuissantes à percer les ténèbres qui nous entourent de tous côtés.

Dans cet état de choses, la belle hypothèse des éléments d'énergie, émise pour la première fois par M. Planck et appliquée à de nombreux phénomènes par M. Einstein, M. Nernst et d'autres, a été un précieux trait de lumière. Elle nous a ouvert des perspectives inattendues et même ceux qui la regardent avec une certaine méfiance doivent reconnaître son importance et sa fécondité. Elle mérite donc bien d'être le sujet principal de nos discussions, et certainement l'auteur de cette nouvelle hypothèse et ceux qui ont contribué à son développement méritent que nous leur rendions un sincère hommage.

Cependant, cette nouvelle idée, si belle qu'elle soit, soulève à son tour de sérieuses objections. Je ne lui reprocherai pas de nous mettre en contradiction avec les idées sur le mouvement et sur l'action des forces qui ont eu cours pendant des siècles; je comprends parfaitement que nous n'avons aucun droit de croire que dans les théories physiques de l'avenir tout se fera conformément aux règles de la Mécanique classique. Mais il est hors de doute que, quels que soient les principes dont elles se serviront, ces principes devront être aussi précis que ceux de la Mécanique actuelle. Eh bien, c'est cette précision qui me semble faire défaut encore dans les nouvelles théories, ce qui, du reste, est bien naturel, vu la difficulté des problèmes dont il s'agit et le caractère nécessairement provisoire des théories.

Au point de vue de la précision, on ne saurait se contenter d'admettre qu'un vibrateur moléculaire, exposé au bombardement des atomes d'un gaz, ne puisse prendre l'énergie que par des portions finies d'une grandeur déterminée; nous avons le droit d'exiger qu'on imagine entre les molécules gazeuses et le vibrateur un mode d'action qui conduise à ce résultat. C'est de cette manière seulement qu'on arrivera à établir, soit par des tâtonnements patients, soit par quelque heureuse inspiration, cette nouvelle Mécanique qui prendra la place de l'ancienne.

Il est facile maintenant d'esquisser le programme que nous

devrons suivre. Il faudra, d'abord, nous rendre compte bien clairement des imperfections des théories anciennes en précisant autant que possible la nature et les causes de leurs défauts. Ensuite, nous examinerons cette idée des unités d'énergie sous les différentes formes qu'on lui a données; nous nous occuperons également des expositions prudentes et systématiques, et des coups de main hardis qu'on a quelquefois tentés. Nous nous efforcerons de distinguer l'accessoire de l'essentiel et de nous faire une idée aussi nette que possible de la nécessité et du degré de probabilité des hypothèses. Enfin, nous serions bien heureux si nous pouvions nous approcher un peu de cette Mécanique future dont je viens de parler.

Quel sera le résultat de ces réunions? Je n'ose le prédire, ne sachant pas quelles surprises peuvent nous être réservées. Mais, comme il est prudent de ne pas compter sur les surprises, j'admettrai comme très probable que nous contribuerons pour peu de chose au progrès immédiat. En effet, ce progrès se fait plutôt par les efforts individuels que par les délibérations de Congrès ou même de Conseil, et il est fort possible que, tandis que nous discutons un problème, un penseur isolé, dans quelque coin reculé du monde, en trouve la solution. Heureusement, il n'y a dans cela rien qui doive nous décourager. Si nous ne parvenons pas à surmonter les difficultés, nous serons excités et préparés à les attaquer de nouveau, chacun à sa manière, et nous remporterons d'ici des idées et des vues qui nous seront de la plus grande utilité.

La nature de nos discussions ne permettra pas de passer aux votes et de faire prendre des résolutions à une majorité. Cependant, les concordances et les divergences d'opinion sailliront bientôt. Je ferai tous mes efforts pour les résumer et je serai bien heureux s'il m'est donné de constater l'accord général sur un grand nombre de questions.

Et dès ce moment déjà, il y a un sentiment qui nous est commun. C'est le sentiment de vive reconnaissance envers M. Solvay, dont la généreuse initiative a provoqué cette réunion.

Nous devons aussi remercier M. Solvay de la part qu'il a bien voulu prendre à nos travaux par le Mémoire (1) qu'il a eu la bonté de nous envoyer, et par le discours dans lequel il vient de nous en expliquer la portée.

(1) Ernest Solvay, *Sur l'établissement des principes fondamentaux de la Gravito-Matérialitique;* Bruxelles, 1911.

# DISCOURS DE M. NERNST.

Madame, Messieurs,

M. Solvay a été hier et aujourd'hui assez aimable pour mentionner mon rôle dans la constitution de notre Conseil.

Je voudrais rappeler que l'idée de ce Conseil est venue au cours d'une conversation que j'ai eu l'honneur et le plaisir d'avoir avec M. Solvay, il y a à peu près seize mois; et certainement cette idée n'aurait pas pris naissance, si je n'avais remarqué l'intérêt profond de M. Solvay pour toutes les questions de Science pure, intérêt que nous avons également eu l'occasion d'admirer en lisant le Mémoire qui nous a été envoyé par M. Solvay.

Permettez-moi de vous dire quelques mots d'un Congrès de chimistes qui a eu lieu à Carlsruhe, il y a presque exactement un demi-siècle. Ce Congrès était également convoqué pour étudier une seule question fondamentale d'atomistique et je crois qu'il est le seul ayant un peu de ressemblance avec le nôtre.

Exactement comme aujourd'hui, certains problèmes fondamentaux de la Science se trouvaient complètement transformés à la suite d'un examen plus approfondi, et il parut indispensable aux chimistes d'il y a cinquante ans environ, de modifier la définition des poids atomiques et d'en constituer un nouveau système exempt d'arbitraire.

A cette époque on employait pour représenter l'eau les diverses formules $H^2O$, HO, $H^2O^2$. Kopp, en Allemagne, et Cannizzaro, en Italie, cherchaient à établir une base sûre pour les formules chimiques par le choix heureux d'un système de poids atomiques.

Principalement sur l'initiative de Kékulé, un Congrès com-

prenant les cent quarante principaux chimistes d'Europe, se réunit à Carlsruhe, le 3 septembre 1860, et ses discussions durèrent plusieurs jours, soit en réunion plénière, soit en commissions (1).

Nous savons aujourd'hui que Cannizzaro, dans son célèbre Ouvrage, *Cours de Chimie théorique*, avait posé les bases exactes d'une nomenclature, dès 1858, en s'appuyant principalement sur l'emploi systématique de la loi d'Avogadro. Le Congrès ne put cependant pas aboutir à une compréhension complète de cet Ouvrage, et le résultat des réunions a été peu explicite; on se contenta d'exprimer le vœu « que des symboles barrés soient employés pour les atomes dont les poids atomiques seraient doublés par rapport à ceux employés jusqu'alors ».

Cependant l'influence ultérieure de ce Congrès a été considérable parce qu'il a appelé l'attention générale sur ces problèmes, de sorte que peu après une clarté complète s'était faite.

Notre Congrès se traduira-t-il aussi par la conclusion que les formules de la théorie des *quanta* devront être barrées ? Certainement non, car des idées fondamentales et fécondes comme celles de Planck et d'Einstein, qui doivent servir de bases à nos discussions, peuvent être modifiées et approfondies, mais ne peuvent certainement pas disparaître.

Nous devons espérer aussi que notre réunion exercera ultérieurement une influence importante sur le développement de la Physique, et peut-être avons-nous sur le Congrès de Carlsruhe cet avantage que les travaux du Conseil Solvay ont été mieux préparés. Les nombreux Rapports qui sont depuis quelque temps entre nos mains fixeront la direction de nos discussions et nous empêcheront de nous égarer.

---

(1) *Voir* l'exposé de E.-V. Meyer (*Journ. prakt. Chemie*, t. LXXXIII, 1911, p. 182).

SUR

# L'APPLICATION AU RAYONNEMENT

DU

# THÉORÈME DE L'ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE;

PAR M. H.-A. LORENTZ.

1. Parmi les phénomènes physiques, il n'y en a guère qui soient plus mystérieux et plus difficiles à dévoiler que ceux du rayonnement calorifique et lumineux.

Il est vrai que, depuis Kirchhoff, on sait que le rapport entre le pouvoir émissif E et le pouvoir absorbant A d'un corps est indépendant de sa nature spéciale, et que la valeur de ce rapport ou, ce qui revient au même, l'intensité du rayonnement d'up corps noir, a été déterminée par de nombreuses recherches expérimentales. De plus, une heureuse application des principes de la Thermodynamique a permis, à Boltzmann et à M. W. Wien, d'arriver à des lois générales importantes, qui ont été pleinement vérifiées par l'expérience. Mais, malgré tout cela, les idées qui avaient cours jusque vers la fin du siècle passé ne suffisaient pas à faire comprendre pourquoi un morceau de fer, par exemple, n'émet pas de lumière à la température ordinaire.

Si le métal contient des particules qui peuvent vibrer avec une fréquence déterminée par leur nature, comment se fait-il que ces vibrateurs restent entièrement muets tant qu'on n'a pas atteint une température suffisamment élevée? Et si, au lieu de se figurer de tels vibrateurs, on préfère penser à des mouvements irréguliers dans la matière, produisant dans l'éther un pareil état, que nous décomposons en vibrations harmoniques par un procédé arbitraire et artificiel, comment comprendre alors que, dans cette décomposition, les hautes fréquences disparaissent complètement quand

l'énergie totale diminue? On ne peut pas admettre qu'il n'y ait aucune connexion entre les ondes lumineuses et les phénomènes qui se passent à l'intérieur d'un corps froid, car, après tout, le corps *absorbe* de la lumière quoi qu'il n'en émette pas. Il faudra donc inventer un mécanisme qui permette le passage d'énergie sous forme de vibrations rapides, de l'éther à la matière pondérable, mais qui exclue le passage dans la direction opposée.

Ce sont des questions de ce genre, auxquelles M. Planck a trouvé une réponse par sa remarquable hypothèse des *éléments d'énergie*, hypothèse qui a trouvé des vérifications inattendues et qui mérite bien d'être le sujet principal de nos discussions. Avant d'y entrer, il conviendra cependant de nous rendre compte bien clairement de l'insuffisance des anciennes théories. C'est ce que je tâcherai de faire en précisant un peu les difficultés que je viens de signaler en termes généraux.

2. Considérons une enceinte qui est parfaitement réfléchissante du côté intérieur et qui entoure un corps pondérable quelconque maintenu à une température déterminée T, le reste de l'espace étant occupé par l'éther. Entre ce milieu et le corps, il s'établira un état d'équilibre caractérisé par la quantité d'énergie qui se trouve dans l'unité de volume de l'éther et par la distribution de cette énergie entre les différentes longueurs d'onde. Désignons par

$$\mathcal{J}(\lambda, T)\, d\lambda,$$

l'énergie du rayonnement par unité de volume pour autant qu'elle appartient aux rayons dont la longueur d'onde est comprise entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$. Selon la loi de Kirchhoff, la fonction $\mathcal{J}$ sera indépendante de la nature spéciale du corps pondérable, et d'après les lois de Boltzmann et de Wien, elle peut être mise sous la forme

$$\mathcal{J}(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5}\varphi(\lambda T), \tag{1}$$

où il n'y a plus qu'une fonction à une seule variable, savoir le produit $\lambda T$.

Or, comme Lord Rayleigh (1) l'a reconnu le premier, on peut

(1) Lord RAYLEIGH, *Remarks upon the law of complete radiation* (*Phil. Mag.*, 5e série, t. XLIX, 1900, p. 539).

déterminer la forme de cette fonction en appliquant à l'éther et à la matière pondérable le théorème de l'équipartition de l'énergie qui joue un rôle si considérable dans les théories moléculaires. On peut l'énoncer comme il suit. Si deux corps ou systèmes, qui peuvent échanger entre eux de la chaleur, sont de telle nature que, pour chacun d'eux, l'énergie cinétique intérieure peut être représentée par une somme

$$\sum \tfrac{1}{2} a \dot{q}^2,$$

où les grandeurs $\dot{q}$ sont des vitesses dans le sens de Lagrange, dont le nombre est égal à celui des degrés de liberté, alors l'équilibre thermique, c'est-à-dire l'égalité de température des deux systèmes, exige que leurs énergies cinétiques soient proportionnelles aux nombres de leurs degrés de liberté. On peut dire aussi qu'en moyenne, les systèmes auront pour chaque degré de liberté la même quantité d'énergie cinétique, quantité qu'on peut déterminer en considérant un cas simple, celui, par exemple, d'un gaz monoatomique.

Écrivons, avec M. Planck, $\frac{3}{2}kT$ pour l'énergie cinétique moyenne d'une molécule gazeuse à la température T; nous devons alors attribuer à chaque degré de liberté l'énergie cinétique $\frac{1}{2}kT$.

3. La méthode est surtout remarquable parce qu'elle est indépendante des propriétés spéciales des systèmes et de la manière dont s'opèrent les échanges de chaleur. Ainsi, si l'on veut l'appliquer à l'éther contenu dans l'enceinte dont nous avons parlé, il n'est même pas nécessaire de s'y figurer un corps pondérable; on peut considérer l'espace intérieur comme vide de toute matière. Cela posé, on cherchera les différents états élémentaires dans lesquels tous les champs électromagnétiques possibles peuvent être décomposés. Chacun de ces états, qui ne sont autre chose que des systèmes d'ondes stationnaires à fréquences déterminées, correspond à un degré de liberté, et aura, en moyenne, une énergie cinétique $\frac{1}{2}kT$.

Bien entendu, on ne trouve pas ainsi l'énergie *totale* du rayonnement noir. En effet, celle-ci se compose de deux parties, l'énergie

électrique et l'énergie magnétique, et l'une des deux correspond à l'énergie cinétique d'un système mécanique. Comme, dans le rayonnement, les deux énergies sont égales entre elles, il faudra mettre comme énergie totale pour chaque degré de liberté $kT$.

Pour simplifier, on peut donner à l'enceinte la forme d'un parallélipipède rectangulaire. Si les longueurs des arêtes sont $f, g, h$, on trouve pour le nombre des systèmes d'ondes stationnaires dont la longueur d'onde est comprise entre les limites $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$

$$\frac{8\pi}{\lambda^4} fgh\, d\lambda,$$

On en déduit, pour l'énergie du rayonnement propre à l'intervalle $d\lambda$,

$$\frac{8\pi kT}{\lambda^4} fgh\, d\lambda,$$

et pour la fonction cherchée

$$\mathcal{F}(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}. \tag{2}$$

C'est la formule que Lord Rayleigh a trouvée et qui a été déduite de nouveau et amplement discutée par M. Jeans (¹).

4. On reconnaît facilement que le résultat trouvé nous ferait attendre des phénomènes bien différents de ceux qu'on observe. En effet, si, pour calculer l'énergie totale du rayonnement noir, on prend l'intégrale

$$\int \mathcal{F}(\lambda, T)\, d\lambda,$$

entre les limites $\lambda = 0$ et $\lambda = \infty$, on trouve une valeur infinie. Cela signifie que, pour donner une élévation de température finie à un système contenant de l'éther, il faudrait lui communiquer une quantité de chaleur infiniment grande. On peut dire aussi que,

(¹) J.-H. Jeans, *On the partition of energy between matter and aether* (*Phil. Mag.*, 6ᵉ série, t. X, 1905, p. 91); *Temperature radiation and the partition of energy in continuous media* (*Ibid.*, 6ᵉ série, t. XVII, 1909, p. 229); *The motion of electrons in solids* (*Ibid.*, 6ᵉ série, t. XVII, 1909, p. 773 et t. XVIII, 1909, p. 209).

dans un système composé de matière et d'éther, l'énergie finira toujours par s'accumuler entièrement dans l'éther, où elle se trouvera sous la forme d'ondes de longueur extrêmement petite. Ce sont là, d'ailleurs, des conséquences inévitables du théorème de l'équipartition, si on l'applique à deux systèmes dont l'un a, grâce à sa parfaite continuité, un nombre infini de degrés de liberté, tandis que ce nombre est fini pour la matière pondérable à cause de sa structure moléculaire. On serait conduit à une conclusion analogue si l'on considérait le partage de l'énergie entre un système de molécules et un fluide ou corps élastique remplissant l'espace sans aucune discontinuité.

N'oublions pas de mentionner que la formule se vérifie d'une manière très satisfaisante pour les grandes longueurs d'onde (les rayons de l'infra-rouge extrême) et que c'est pour les vibrations rapides qu'elle est en défaut, le désaccord avec l'expérience s'accentuant de plus en plus à mesure que $\lambda$ diminue. Les conséquences absolument inadmissibles dont je viens de parler proviennent de ce que l'intégration a été étendue à partir de $\lambda = 0$.

Du reste, le désaccord commence déjà pour des rayons qu'on peut facilement observer. On doit regarder comme un des résultats les plus importants de l'observation que, pour une température déterminée, la fonction $\mathcal{F}(\lambda, T)$ passe par un maximum pour une certaine valeur de la longueur d'onde. Or, la formule n'en montre rien.

Remarquons aussi qu'il ne peut être question de la proportionnalité, pour une longueur d'onde déterminée, de l'intensité du rayonnement noir avec la température. Si elle existait, il faudrait qu'un corps noir, qui brille très vivement à la température de 1200° C., fût encore visible dans l'obscurité à 15° C., la température absolue étant, dans ce dernier cas, environ la cinquième partie de ce qu'elle est à 1200°. Il devrait en être de même de chaque corps qui n'est pas fort transparent. Une plaque d'argent polie, par exemple, qui à 15° C. a un pouvoir absorbant pour la lumière de près de $\frac{1}{10}$, devrait luire avec un éclat égal au cinquantième de celui qu'on observe chez un corps noir à 1200°. Évidemment, si l'on veut attribuer à la plaque une certaine émission, elle doit être des milliers de fois plus faible. Nous nous retrouvons toujours devant cette énigme : pourquoi un corps froid, tout en pouvant

absorber les vibrations lumineuses qui lui viennent du dehors, n'émet-il pas la moindre trace de lumière?

5. Y a-t-il moyen d'échapper, soit au théorème de l'équipartition en général, soit à son application au problème qui nous occupe? Quant à la première question, il faut se rappeler que la démonstration du théorème est basée sur des considérations de probabilité; on regarde l'état qui se réalise dans un système composé d'innombrables particules comme l'état *le plus probable*. Cela exige que, dans les raisonnements, on ne se borne pas à un seul état, mais qu'on fasse intervenir un grand nombre d'états plus ou moins différents. On peut, par exemple, mesurer la probabilité des états qui, dans le cours des mouvements intérieurs, se succèdent dans un système, par les intervalles de temps pendant lesquels ils existent. Des écarts tant soit peu considérables de l'état le plus probable sont limités à des intervalles tellement courts qu'ils deviennent inaccessibles à l'observation, et toutes nos expériences et mesures ne nous font connaître que cet état le plus probable qui existe pendant la presque totalité du temps.

Une autre méthode consiste à considérer un grand nombre ou assemblage de systèmes, qui sont des copies les unes des autres, mais qui, à un moment déterminé, se trouvent dans des *phases* bien différentes. De tels *ensembles* peuvent être conçus de plusieurs façons, quoiqu'on doive s'imposer cette restriction qu'au point de vue statistique l'état de l'ensemble soit stationnaire. Après avoir fait le choix, on mesure la probabilité d'un état quelconque par le nombre de fois qu'il se trouve parmi les systèmes de l'ensemble, et l'on admet que nos observations sur un corps réel nous font connaître l'état qui, dans l'ensemble, se montre le plus fréquemment.

Ici encore, des écarts un peu considérables se montrent très rarement. C'est pour cette raison que, pour les grandeurs mesurables qui se rapportent au système le plus probable, on peut aussi substituer les moyennes des valeurs qui se trouvent dans l'ensemble.

Énumérons brièvement quelques ensembles qu'on a imaginés. D'abord, on peut se figurer un nombre de systèmes qui, à un même instant, reproduisent tous les états qui se succèdent dans le cours

du temps dans un système réel. La considération d'un tel assemblage sera équivalente à l'étude de la probabilité de ces états successifs.

En second lieu, on peut introduire un ensemble de l'espèce que Boltzmann a désignée comme *ergodique* et Gibbs comme *micro-canonique*. C'est un ensemble beaucoup plus vaste que le précédent; il embrasse tous les états qui sont compatibles avec une valeur donnée de l'énergie totale. Enfin, il y a les ensembles *canoniques* inventés par Gibbs. Dans ceux-ci, on admet, même pour l'énergie, toutes les valeurs imaginables. Seulement, ces valeurs sont distribuées sur les systèmes de l'assemblage suivant une certaine loi qui a été choisie de telle façon que, dans la grande majorité des systèmes, l'énergie puisse être considérée comme de la même grandeur. Il en résulte qu'en fin de compte un ensemble canonique est équivalent à un ensemble micro-canonique.

Ces différentes manières d'appliquer les méthodes du calcul des probabilités donnent lieu à nombre de questions intéressantes, sur lesquelles je ne puis m'étendre ici. On ne saurait nier, à ce qu'il me semble, que leur emploi n'implique toujours un élément d'incertitude, l'identité de l'état que l'on considère comme le plus probable avec l'état réel ne pouvant guère être démontrée avec une rigueur entièrement satisfaisante. Sans doute, on pourrait avoir plus de confiance dans les résultats, si l'on pouvait y arriver au moyen du théorème H de Boltzmann, je veux dire si l'on pouvait introduire dans chaque cas une grandeur analogue à la fonction H de ce savant, et démontrer que, dans un seul et même système, cette grandeur va nécessairement en diminuant jusqu'à une certaine limite qui caractérise l'état d'équilibre.

Malheureusement, ce n'est que dans les cas très simples, tel que celui d'un mélange gazeux, que cette voie à une démonstration du théorème de l'équipartition nous est ouverte, et, en général, on devra avoir recours aux méthodes un peu moins sûres que je viens d'indiquer. En parlant de leur emploi, je n'ai pas voulu perdre de vue une certaine réserve, mais, d'un autre côté, il importe de ne pas exagérer la prudence. Il est toujours permis d'espérer qu'on pourra ébranler le théorème de l'équipartition par une critique de la démonstration qu'on en donne, mais je crois que c'est là un espoir bien faible et que, dans la mécanique statistique, les méthodes

du calcul des probabilités conduisent à des conséquences qui sont elles-mêmes très probables. Aussi me servirai-je de ces méthodes sans trop de scrupules.

C'est celle des ensembles canoniques qui nous conduira au but le plus rapidement.

6. Tous les physiciens savent ce qu'on entend par un ensemble canonique. Nous désignerons par $q_1$, $q_2$, ... les coordonnées, dans le sens de Lagrange, qui déterminent la position et la configuration d'un système, par $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots$ les vitesses, et par $p_1, p_2, \ldots$ les moments correspondants, enfin par $\varepsilon$ l'énergie totale. Chaque système peut être représenté par un point dans un espace polydimensionnel, dans lequel les grandeurs $q_1, q_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots$ sont prises pour coordonnées; pour abréger, on peut dire que le système *se trouve* au point $(q_1, q_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots)$ de cet espace.

Soit $d\tau$ un élément de l'extension $(q_1, q_2, \ldots, p_1, p_2, \ldots)$. On aura un ensemble canonique si le nombre des systèmes qui se trouvent dans un tel élément est donné par

$$Ce^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\tau, \tag{3}$$

où C et $\Theta$ sont des constantes. La dernière, le *module* de l'ensemble, jouera le rôle de la température.

La propriété de l'ensemble d'être stationnaire au point de vue statistique peut être démontrée au moyen du théorème de Liouville :

*Si les systèmes qui se trouvent à un certain moment t dans un élément $d\tau$ de l'espace $(q_1, q_2, \ldots, p_1, p_2 \ldots)$, occupent l'élément $d\tau'$ à un instant postérieur, on aura*

$$d\tau' = d\tau. \tag{4}$$

Ce théorème, à son tour, est une conséquence des équations du mouvement dans la forme que Hamilton leur a donnée, et ainsi les résultats auxquels on arrive par la considération d'un ensemble canonique, reposent, en fin de compte, sur l'hypothèse que, quels que soient les phénomènes qui se passent dans le système étudié, les équations de Hamilton y soient applicables.

7. Nous allons examiner maintenant si, effectivement, on peut

construire un ensemble canonique stationnaire avec un système composé de matière et d'éther et entouré d'une enveloppe que nous supposerons parfaitement conductrice et, par conséquent, parfaitement réfléchissante.

On peut remarquer en premier lieu que, pour cela, il n'est pas du tout nécessaire de donner une explication mécanique des phénomènes électromagnétiques. Il suffira que les équations qui déterminent ces phénomènes puissent être écrites dans la forme des équations de Hamilton.

Figurons-nous que la matière pondérable contienne des électrons mobiles et prenons pour point de départ les équations fondamentales (1)

$$\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} = \rho, \tag{5}$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0, \tag{6}$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = \frac{1}{c} C_x, \qquad \ldots, \tag{7}$$

$$\frac{\partial D_z}{\partial y} - \frac{\partial D_y}{\partial z} = -\frac{1}{c} \frac{\partial H_x}{\partial t}, \qquad \ldots, \tag{8}$$

dans lesquelles $c$ représente la vitesse de la lumière, $\rho$ la densité de la charge d'un électron, D le déplacement diélectrique et en même temps (grâce au choix des unités) la force électrique, H la force magnétique et C le courant électrique. Ce dernier se compose du courant de déplacement $\dot{D}$ et du courant de convection, pour lequel on peut écrire $\rho v$, si $v$ est la vitesse d'un point d'un électron. A ces équations, il faut joindre les conditions qu'en chaque point de la paroi le vecteur D doit être normal et le vecteur H parallèle à sa surface (je suppose que les électrons n'atteignent pas la paroi, de sorte qu'on y a $\rho = 0$).

Quant aux forces exercées par le champ électromagnétique sur les électrons, leurs composantes par unité de charge sont données par les expressions

$$D_x + \frac{1}{c}(v_y H_z - v_z H_y), \quad \ldots. \tag{9}$$

(1) M. Lorentz emploie dans ce rapport le système rationnel d'unités qu'il a proposé.

Par un calcul un peu compliqué, mais qui n'offre aucune difficulté, on déduit de ce qui précède l'équation suivante qui exprime un principe analogue à celui de Hamilton :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (\mathfrak{L} - \mathfrak{U})\, dt = 0. \tag{10}$$

Ici, l'énergie électrique est représentée par $\mathfrak{U}$, l'énergie magnétique par $\mathfrak{L}$ (1), et le signe de variation $\delta$ se rapporte au passage d'un état de choses réel à un état fictif que je nommerai l'*état* ou le *mouvement varié*, et que nous précisons comme il suit. A partir de l'état réel qui existe à un moment quelconque $t$, nous donnons des déplacements infiniment petits aux électrons et des changements infiniment petits aux composantes $D_x$, $D_y$, $D_z$, tels que chaque élément de volume d'un électron conserve sa charge, que l'équation (5) ne cesse pas d'être vraie et que D reste normal à la paroi. Ces déplacements et variations peuvent être des fonctions continues quelconques du temps; quand ils ont été choisis comme telles, nous connaissons pour chaque instant la position variée des électrons et le champ électrique varié dans l'éther. Le mouvement varié n'est autre chose que la succession des états variés, et les nouvelles vitesses des électrons, les valeurs de

$$\frac{\partial D_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial D_y}{\partial t}, \quad \frac{\partial D_z}{\partial t},$$

et les grandeurs

$$\frac{\partial D_x}{\partial t} + \rho v_x, \qquad \ldots,$$

qu'on peut appeler les *composantes du courant varié*, se trouvent complètement définies.

Entendons ensuite par H le vecteur déterminé par les équations (6) et (7) avec la condition d'être tangentiel à la paroi (2) et calculons la valeur de $\mathfrak{L}$ pour les deux mouvements par la formule

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{2} \int H^2\, d\mathfrak{S}, \tag{11}$$

(1) Je m'écarte de la notation usuelle (T pour l'énergie cinétique ou magnétique, $\mathfrak{L}$ pour la fonction de Lagrange) parce que le symbole T est déjà employé pour la température.

(2) Il existe toujours un seul vecteur qui a ces propriétés.

où $ds$ est un élément de volume ; nous aurons alors la valeur de $\delta\mathfrak{T}$. Pareillement, nous obtiendrons $\delta\mathfrak{U}$ en prenant pour les deux mouvements l'intégrale

$$\mathfrak{U} = \frac{1}{2}\int \mathrm{D}^2\, ds. \tag{12}$$

On peut démontrer maintenant que l'équation (10) est toujours vraie, pourvu que les déplacements des électrons et les variations de D s'annulent aux instants fixes, arbitrairement choisis $t_1$ et $t_2$.

Jusqu'ici nous n'avons parlé ni des particules sans charge, ni des actions non électromagnétiques. On en tiendra compte en comprenant sous le symbole $\mathfrak{U}$ l'énergie potentielle correspondant à ces actions, et sous $\mathfrak{T}$ l'énergie cinétique des molécules ou atomes. Si nous voulons attribuer aux particules chargées une certaine masse matérielle, $\mathfrak{T}$ devra contenir également l'énergie cinétique qui est propre à cette masse.

8. Pour passer de l'équation générale (10) à des formules qui ont la forme des équations de Hamilton, il est nécessaire d'introduire un système de *coordonnées* $q$, propre à définir la position des particules de différentes espèces et le champ électrique dans l'éther.

Choisissons d'abord un nombre de coordonnées, que j'appellerai toutes $q_1$, qui déterminent les positions des particules non chargées, et un système de grandeurs $q_2$ qui fixent la position des électrons. Cela fait, il nous reste à choisir les coordonnées pour le champ électrique dans l'éther. Or, quel que soit ce champ, on peut toujours le décomposer en deux parties superposées, dont la première est le champ qui existerait si les électrons se trouvaient en repos dans les positions indiquées par les coordonnées $q_2$, tandis que la seconde satisfait partout à la relation

$$\frac{\partial \mathrm{D}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathrm{D}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathrm{D}_z}{\partial z} = 0, \tag{13}$$

chacune des deux parties remplissant les conditions aux parois. La première partie est entièrement déterminée par les coordonnées $q_2$, et si l'on donne à l'enceinte la forme d'un parallélipipède rectangulaire, le théorème de Fourier nous permet d'écrire pour la

seconde partie

$$(14)\qquad \begin{cases} D_x = \Sigma(q_s \alpha + q'_s \alpha') \cos\dfrac{u\pi}{f} x \sin\dfrac{v\pi}{g} y \sin\dfrac{w\pi}{h} z, \\ D_y = \Sigma(q_s \beta + q'_s \beta') \sin\dfrac{u\pi}{f} x \cos\dfrac{v\pi}{g} y \sin\dfrac{w\pi}{h} z, \\ D_z = \Sigma(q_s \gamma + q'_s \gamma') \sin\dfrac{u\pi}{f} x \sin\dfrac{v\pi}{g} y \cos\dfrac{w\pi}{h} z. \end{cases}$$

Ici, on a pris pour axes des coordonnées trois arêtes du parallélipipède, et l'on a de nouveau représenté par $f$, $g$, $h$ les longueurs des arêtes. Les coefficients $u$, $v$, $w$ sont des nombres entiers et positifs, et pour chaque système de leurs valeurs, on a introduit deux directions déterminées par les cosinus $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\alpha'$, $\beta'$, $\gamma'$, ces directions étant arbitrairement choisies, à la condition cependant d'être perpendiculaires entre elles et à celle qui est déterminée par $\frac{u}{f}, \frac{v}{g}, \frac{w}{h}$. De plus, pour chaque système $(u, v, w)$, il y a deux coefficients $q_s$ et $q'_s$; enfin, les sommes doivent être étendues à toutes les combinaisons possibles des $u$, $v$, $w$. Ce sont les grandeurs $q_s$, $q'_s$, indiquées dans la suite par le seul symbole $q_s$, qui seront les coordonnées pour l'éther.

Les deux états élémentaires, qui correspondent à un système de valeurs $u$, $v$, $w$, peuvent être appelés *conjugués*. Ils ont chacun une longueur d'onde

$$(15)\qquad \lambda = \frac{2}{\sqrt{\dfrac{u^2}{f^2} + \dfrac{v^2}{g^2} + \dfrac{w^2}{h^2}}}.$$

9. Comme les grandeurs $q_1$, $q_2$, $q_3$, déterminent la position de toutes les particules et le champ électrique dans l'éther, l'énergie électrique et potentielle $\mathfrak{V}$ peut être exprimée en fonction de ces coordonnées. D'un autre côté, on voit facilement que les *vitesses* $\dot{q}_1$, $\dot{q}_2$, $\dot{q}_3$ nous font connaître le mouvement des particules et le courant électrique en chaque point de l'espace, c'est-à-dire les grandeurs dont dépend l'énergie magnétique et cinétique $\mathfrak{T}$. Par un calcul qu'il serait trop long de répéter ici, je trouve

$$(16)\qquad \mathfrak{V} = \mathfrak{V}_0 + \frac{1}{16} fgh \Sigma q_s^2.$$

$\mathfrak{V}_0$ étant une fonction des coordonnées $q_1$, $q_2$ et

$$(17) \qquad \mathfrak{L} = \mathfrak{L}_0 + \frac{fgh}{64\pi^2 c^2} \Sigma \lambda^2 \dot{q}_3^2 + \sum_{ij} l_{ij} \dot{q}_{2i} \dot{q}_{3j},$$

où $\mathfrak{L}_0$ est une fonction homogène du second degré des vitesses $\dot{q}_1$, $\dot{q}_2$. Le dernier terme de $\mathfrak{L}$ contient tous les produits d'un $\dot{q}_2$ par un $\dot{q}_3$, chaque produit étant multiplié par un coefficient qui est une fonction des coordonnées de l'électron auquel se rapporte $\dot{q}_{2i}$. En supposant que les électrons sont des sphères de rayon R portant une charge superficielle $e$, et en désignant par $q_{(1)}$, $q_{(2)}$, $q_{(3)}$ les coordonnées rectangulaires du centre d'une de ces particules, je trouve pour le coefficient $l_{(1)j}$ correspondant à la première de ces coordonnées et à un $q_{3j}$ quelconque,

$$(18) \qquad l_{(1)j} = \frac{\alpha \lambda^3 e}{8\pi^3 c^2 \mathrm{R}} \sin \frac{2\pi \mathrm{R}}{\lambda} \cos \frac{u\pi}{f} q_{(1)} \sin \frac{v\pi}{g} q_{(2)} \sin \frac{w\pi}{h} q_{(3)}.$$

Comme $\mathfrak{L}$ est une fonction homogène du second degré des vitesses $\dot{q}$, tandis que $\mathfrak{V}$ dépend seulement des coordonnées, il y a une étroite analogie avec les énergies cinétique et potentielle des systèmes que l'on considère en mécanique. Seulement, ces derniers ont ordinairement un nombre fini de coordonnées, tandis que le système dont nous nous occupons maintenant en a une infinité. Pour éviter les difficultés qui en pourraient résulter, j'imaginerai que, par l'introduction de nouvelles liaisons, tous les champs électriques représentés par les formules (14) pour lesquels la longueur d'onde serait inférieure à une certaine limite $\lambda_0$, soient exclus (1). Sur le système fictif S qu'on obtient de cette manière, on peut raisonner exactement comme on le fait sur les systèmes mécaniques, et l'on cherchera à se former une idée de ce qui se passe dans le

(1) Si l'on veut exclure un champ élémentaire A correspondant à des valeurs déterminées de $u$, $v$, $w$, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, il suffit d'imposer au déplacement diélectrique la condition

$$(19) \qquad \int \left( \alpha \mathrm{D}_x \cos \frac{u\pi}{f} x \sin \frac{v\pi}{g} y \sin \frac{w\pi}{h} z + \beta \mathrm{D}_y \sin \frac{u\pi}{f} x \cos \frac{v\pi}{g} y \sin \frac{w\pi}{h} z + \gamma \mathrm{D}_z \sin \frac{u\pi}{f} x \sin \frac{v\pi}{g} y \cos \frac{w\pi}{h} z \right) d\mathrm{S} = 0.$$

En effet, tous les champs élémentaires déterminés par les coordonnées $q_3$ satisfont à cette équation, et il en est de même, aussi bien du champ $q_3$ conjugué avec A que de tous les autres champs $q_3$. L'état A est le seul qui ne remplisse pas la condition et qui se trouve ainsi exclu.

système réel en examinant ce que deviennent à la limite $\lambda_0 = 0$ les résultats obtenus pour le système fictif (¹).

10. En premier lieu, l'équation générale (10) conduit maintenant pour le système S aux équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}\right) = \frac{\partial(\mathcal{L} - \mathcal{V})}{\partial q}. \tag{20}$$

Après y avoir introduit les valeurs (16) et (17), on peut passer à la limite $\lambda_0 = 0$. On arrive ainsi à des formules qui déterminent, d'une part le champ électromagnétique provenant du mouvement des électrons, et, d'autre part, l'influence du champ électro-magnétique sur ce mouvement même.

En second lieu, on peut, toujours pour le système fictif S, introduire, au lieu des vitesses $\dot{q}$, les moments $p$ correspondants, définis par

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \dot{q}}, \tag{21}$$

si $\mathcal{E}$ est l'énergie totale $\mathcal{L} + \mathcal{V}$.

En considérant $\mathcal{L}$ et $\mathcal{E}$ comme des fonctions des coordonnées et moments, on arrive aux équations de Hamilton

$$\dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q}. \tag{22}$$

---

Il va sans dire qu'il est bien difficile de se représenter la nature des liaisons requises. Cependant, on peut remarquer que, d'après l'équation (19), elles s'expriment par des relations homogènes et linéaires entre les composantes du déplacement diélectrique en différents points de l'espace.

(¹) Il faut remarquer qu'en se bornant aux états pour lesquels $\lambda > \lambda_0$, on se met dans l'impossibilité de pénétrer tous les détails des phénomènes. On sait, par exemple, que le champ électrique qui entoure un électron se mouvant avec la vitesse $v$, diffère du champ électrostatique d'une manière sensible, quand les termes de l'ordre $\frac{v^2}{c^2}$ ne peuvent pas être négligés.

Or le champ accessoire qu'il faut superposer au champ électrostatique pour avoir l'état réel, rentre dans notre analyse dans les formules (14) et il est clair que, pour le représenter exactement, il faut aller jusqu'aux termes pour lesquels la longueur d'onde est inférieure au rayon R de l'électron.

Par conséquent, si l'on prend $\lambda_0$ beaucoup plus grand que R, cela implique qu'on néglige le champ accessoire dont je viens de parler, ce qui n'est permis que pour des vitesses petites par rapport à $c$. En réalité, cette condition se trouve remplie. Remarquons cependant qu'on peut prendre pour $\lambda_0$ une longueur quelconque si petite qu'on voudra.

Conjointement avec (21), elles nous conduisent au théorème de Liouville, et il n'y a donc aucune objection à former avec le système fictif S un ensemble canonique stationnaire.

11. Parmi les propriétés d'un tel ensemble, il y en a une qui est d'un intérêt spécial pour notre but. Supposons qu'une des coordonnées $q$, ou un des moments $p$ n'entre dans l'expression de l'énergie $\varepsilon$ que dans un seul terme de la forme $aq^2$ ou $bp^2$. On démontre alors que la valeur moyenne de la partie de l'énergie qui est indiquée par ce terme, c'est-à-dire de la partie de l'énergie qui correspond à l'ordonnée ou au moment en question, est donnée par la moitié du module $\Theta$.

Ce résultat s'applique à quelques-unes des variables que nous avons à considérer. En premier lieu, si $m$ est la masse d'une particule non chargée, disons d'un atome ou molécule d'un corps $\mathfrak{M}$ placé dans l'enceinte, et $q_1$ une des coordonnées rectangulaires du centre de gravité de cette particule, l'énergie $\varepsilon$ contient le terme $\frac{1}{2} m \dot{q}_1^2$ ou $\frac{p_1^2}{2m}$, si $p_1$ est le moment qui correspond à la coordonnée $q_1$. Évidemment, ce moment ne se retrouve dans aucun autre terme de $\varepsilon$; la valeur moyenne dans l'ensemble canonique de la partie de $\varepsilon$ qui lui correspond est $\frac{1}{2}\Theta$, et l'on trouve $\frac{3}{2}\Theta$ pour la valeur moyenne de l'énergie due au mouvement du centre de gravité de la molécule. En effet, on peut répéter le raisonnement précédent, en entendant par $q_1$ la deuxième ou la troisième coordonnée de ce point. Fixons maintenant notre attention sur un nombreux groupe de molécules égales contenues dans le corps $\mathfrak{M}$; soit $\nu$ le nombre de ces molécules. L'énergie totale qu'elles possèdent en vertu du mouvement de leurs centres de gravité, aura dans l'ensemble canonique la valeur moyenne $\frac{3}{2}\nu\Theta$, et il faudra lui attribuer la même valeur dans le corps réel $\mathfrak{M}$.

Mais nous savons déjà que l'énergie en question est égale à $\frac{3}{2} k\nu \mathrm{T}$. Il faut donc que

$$\Theta = k\mathrm{T}. \tag{23}$$

En second lieu, chaque coordonnée $q_3$ de l'éther ne se montre

que dans un seul terme

$$\frac{1}{16} fgh q_3^2,$$

de l'expression pour l'énergie électrique.

Nous en concluons que, dans l'ensemble canonique, l'énergie qui appartient à une seule coordonnée $q_3$ est donnée, en moyenne, par

$$\frac{1}{2}\theta = \frac{1}{2} k\mathrm{T}.$$

Nous nous trouvons donc ramenés au théorème de l'équipartition, quoique la forme soit un peu différente de celle sous laquelle il a été présenté au paragraphe 2. Un dernier pas dans le raisonnement nous conduira de nouveau à la formule de Lord Rayleigh. En effet, comme le nombre des états élémentaires $q_3$ pour lesquels la longueur d'onde est comprise entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$, est égal à

$$\frac{8\pi}{\lambda^4} fgh\, d\lambda,$$

on trouve

$$\frac{4\pi k\mathrm{T}}{\lambda^4} fgh\, d\lambda,$$

pour l'énergie électrique moyenne dans les systèmes de l'ensemble canonique, en tant que cette énergie appartient à l'intervalle $(\lambda, \lambda + d\lambda)$. L'énergie doit avoir cette même valeur pour le système que nous étudions, ce qui donne

$$\frac{4\pi k\mathrm{T}}{\lambda^4} d\lambda,$$

pour l'unité de volume. Remarquons enfin que, dans l'éther qui entoure le corps $\mathfrak{M}$, l'énergie magnétique est égale à l'énergie électrique et nous voyons qu'il faut doubler la valeur trouvée et que la fonction $\vec{\mathfrak{F}}$ doit avoir la forme que lui assigne l'équation (2).

Il importe de remarquer que cette démonstration de la formule de Rayleigh est tout à fait générale. Elle embrasse tous les modes de mouvement des électrons, translations et rotations, et toutes les actions qui s'exercent entre ces particules et la matière ; nous n'avons pas eu à distinguer les électrons libres et ceux qui vibrent autour d'une position d'équilibre. Enfin, bien que ce soit d'une

manière implicite, il a été tenu compte de l'influence du rayonnement sur le mouvement des électrons et de la modification que ces particules produisent dans les rayons par une espèce de diffraction et qui peut être accompagnée d'un changement dans la fréquence conforme au principe de Doppler, si les électrons ont un mouvement de translation.

12. Il est intéressant de calculer encore, pour l'ensemble canonique considéré, la valeur moyenne de la vitesse de translation $v$ d'un électron. A cet effet, il faut remarquer que les composantes de cette vitesse entrent dans l'expression (17) pour $\chi$ de trois manières différentes. Il y a d'abord une partie $\chi_1$, qui est une fonction homogène du second degré des trois composantes de $v$. Une deuxième partie $\chi_2$ contient les produits de ces trois grandeurs avec les vitesses des autres électrons. Enfin, il faut tenir compte de ceux parmi les termes de la dernière somme en (17) qui se rapportent à l'électron qu'on considère.

Supposons que la distance de cette particule à celui des autres électrons qui en est le plus rapproché, ainsi que la plus petite distance à la paroi soit beaucoup plus grande que le diamètre $2R$. Dans ces circonstances, on peut négliger $\chi_2$, et l'on peut prendre pour $\chi_1$

$$\frac{1}{2} m v^2,$$

où

$$m = \frac{e^2}{6\pi c^2 R} \tag{24}$$

est la masse électromagnétique de l'électron (pour de petites vitesses). C'est cette énergie $\frac{1}{2} m v^2$ qu'on peut appeler l'énergie cinétique de la particule.

La valeur moyenne cherchée est donnée par

$$\overline{v^2} = \frac{\int v^2 e^{-\frac{\chi}{\Theta}} d\tau}{\int e^{-\frac{\chi}{\Theta}} d\tau}, \tag{25}$$

où les intégrations doivent être étendues à toute l'extension de

l'ensemble canonique. En les effectuant, je trouve

$$\frac{1}{2} m' \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T, \tag{26}$$

le facteur $m'$ étant déterminé par

$$m' = m - \frac{e^2}{6\pi^2 c^2 R^2} \int_{\lambda_0}^{\infty} \sin^2 \frac{2\pi R}{\lambda} d\lambda. \tag{27}$$

Si l'on suppose maintenant que la limite inférieure $\lambda_0$ des longueurs d'onde (§ 9) est beaucoup plus grande que le diamètre d'un électron, on peut remplacer $\sin \frac{2\pi R}{\lambda}$ par $\frac{2\pi R}{\lambda}$. Par cela, le dernier terme devient

$$\frac{2e^2}{3\pi c^2 \lambda_0},$$

ce qui est très petit par rapport à $m$. On peut donc négliger cette grandeur, de sorte qu'on a $m' = m$ et, au lieu de (26)

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T. \tag{28}$$

Cela nous apprend que, lorsqu'on peut faire abstraction des ondes de longueur extrêmement petite, l'énergie cinétique moyenne d'un électron est égale à celle d'une molécule.

Le résultat devient tout autre si la longueur d'onde $\lambda_0$ est comparable aux dimensions d'un électron ou leur est même inférieure. A la limite $\lambda_0 = 0$, le dernier terme de (27) devient égal à $m$. On obtient alors $m' = 0$ et la formule (26) entraîne une valeur infinie pour $\overline{v^2}$. Inutile de dire que cette conclusion n'a pas de sens physique, pas plus que les conséquences relatives à l'énergie de l'éther (§ 4) qu'on tire du théorème de l'équipartition, en l'appliquant même aux vibrations les plus rapides.

13. M. van der Waals junior a eu l'obligeance, il y a déjà quelque temps, de me faire observer que, lorsque les électrons sont dépourvus de masse matérielle, leurs vitesses sont complètement déterminées dès que l'on connaît en tous ses détails le champ électromagnétique. Si, par exemple, on les considère comme des corpuscules de forme invariable, la force et le couple résultants qui proviennent des actions indiquées par les expressions (9) doivent s'annuler, ce qui nous donne les composantes des vitesses de translation et de rotation. Or, comme les équations de Hamilton

fixent les grandeurs des accélérations, en laissant indéterminées celles des vitesses, elles ne seraient plus applicables et il serait impossible de construire un ensemble canonique dans le sens ordinaire de ces termes. Une remarque analogue a été faite récemment par M. Mc Laren (¹).

Si l'on se sert des formules développées dans ce qui précède, on ne voit pas au premier abord pourquoi les équations de Hamilton seraient en défaut. Cependant, en y regardant de plus près, on reconnaît que, si l'on étend les raisonnements à toutes les longueurs d'onde, même les plus petites, on est arrêté précisément par l'obstacle sur lequel M. van der Waals a appelé l'attention.

En effet, il se trouve que l'expression (17) pour $\mathfrak{L}$ peut alors être mise sous la forme

$$\mathfrak{L} = (\mathfrak{L}) + \sum_j \left[ \frac{1}{2} \sigma_j \left( \dot{q}_{3j} + \sum_i s_{ij} \dot{q}_{2i} \right)^2 \right], \tag{29}$$

où j'ai posé

$$\sigma_j = \frac{fgh\lambda^2}{32\pi^3 c^2},$$

$$s_{ij} = \frac{l_{ij}}{\sigma_j}.$$

Maintenant le terme $(\mathfrak{L})$ contient seulement les vitesses $\dot{q}_1$, le dernier terme

$$\sum_j \left[ \frac{1}{2} \sigma_j \left( \sum_i s_{ij} \dot{q}_{2i} \right)^2 \right] \tag{30}$$

de l'expression (29) étant égal à la partie de $\mathfrak{L}_0$ dans la formule (17), qui contient les vitesses des électrons.

Formons les équations de Lagrange (20) pour une coordonnée $q_{2i}$ et pour un $q_{3j}$. On trouve

$$\sum_j \left[ \sigma_j s_{ij} \frac{d}{dt} \left( \dot{q}_{3j} + \sum_i s_{ij} \dot{q}_{2i} \right) \right] + \sum \left[ \sigma_j \dot{s}_{ij} \left( \dot{q}_{3j} + \sum_i s_{ij} \dot{q}_{2i} \right) \right] = \frac{\partial (\mathfrak{L} - \mathfrak{V})}{\partial q_{2i}}, \tag{31}$$

$$\sigma_j \frac{d}{dt} \left( \dot{q}_{3j} + \sum_i s_{ij} \dot{q}_{2i} \right) = \frac{\partial (\mathfrak{L} - \mathfrak{V})}{\partial q_{3j}}, \tag{32}$$

(¹) S. B. Mc Laren, *Hamilton's equations and the partition of energy between matter and radiation* (*Phil. Mag.*, 6ᵉ série, t. XXI, 1911, p. 15).

où ce sont les premiers termes qui contiennent les accélérations.

Ces termes disparaîtront si, pour un $i$ arbitrairement choisi, on prend la somme de toutes les équations (32) après les avoir multipliées chacune par le facteur $s_{ij}$ qui lui correspond, et que la somme soit retranchée de l'équation (31). On obtient alors une relation qui ne contient que des coordonnées et des vitesses et, comme il y a une formule de ce genre pour chaque valeur de $i$, on peut, en effet, déterminer toutes les vitesses $\dot{q}_2$ en fonctions des coordonnées et des vitesses $\dot{q}_3$.

Dans ce qui précède, la difficulté a été tournée au moyen de l'artifice des liaisons fictives qui imposent pour la longueur d'onde la limite inférieure $\lambda_0$ (§ 9). En effet, si dans la somme (30) on omet tous les $j$ pour lesquels $\lambda < \lambda_0$, la somme ne sera plus égale à la partie de $\mathfrak{L}_0$ dans la formule (17) qui dépend des vitesses $\dot{q}_2$ et il faudra ajouter au second membre de (29) une fonction homogène du second degré de ces vitesses. Même, si $\lambda_0$ est pris beaucoup plus grand que le diamètre d'un électron, la valeur de (30) devient très petite par rapport à la partie de $\mathfrak{L}_0$ que je viens de nommer ; le terme qu'il faut ajouter à (29) prend alors la forme $\sum \frac{1}{2} m v^2$, si l'on se place dans les conditions indiquées au paragraphe précédent. Tout se passera donc comme si les électrons étaient doués d'une masse $m$, non électromagnétique mais matérielle.

L'introduction des liaisons fictives qui assurent l'inégalité $\lambda > \lambda_0$ m'a paru être le seul moyen d'éviter les complications et les incertitudes qui pourraient résulter de la considération des longueurs d'onde extrêmement petites. Il va sans dire que cette introduction elle-même n'est pas à l'abri des objections. Cependant il ne faut pas perdre de vue que, dans la comparaison avec les expériences, il s'agit de longueurs d'onde bien supérieures à $\lambda_0$ et qui ne sont nullement atteintes par notre exclusion. Il me semble assez plausible d'admettre à titre d'hypothèse que lorsque, pour une raison ou une autre (*voir* le paragraphe suivant), les vibrations les plus rapides n'entrent pas en jeu, les phénomènes dus aux vibrations plus lentes se passeront comme si les petites longueurs d'ondes étaient écartées par des liaisons dans le système.

**14. On a quelquefois émis l'opinion que la formule pour le**

rayonnement noir déduite du théorème de l'équipartition serait bien vraie, mais que l'état de choses qu'elle représente, ne se montrerait pas dans nos expériences, l'échange d'énergie entre la matière et l'éther s'accomplissant avec une lenteur extrême si l'on en vient aux petites longueurs d'onde. Ainsi, comme M. Jeans s'est une fois exprimé (1), le théorème nous ferait bien connaître l'état *normal* d'un système composé de matière et d'éther, mais cet état ne se réaliserait que dans un temps infini, et au point de vue expérimental un autre état, celui peut-être qui est représenté par la formule de M. Planck, pourrait bien apparaître comme l'état *final* du système.

Je ne crois pas qu'on puisse venir à bout des difficultés au moyen de cette distinction. On pourrait s'en contenter si ce n'était que pour les ondes très courtes, disons pour l'extrême ultraviolet, que le théorème de l'équipartition conduisit à des conséquences incompatibles avec la réalité. Mais, comme nous l'avons fait remarquer, il y a aussi un désaccord très marqué entre les résultats théoriques et expérimentaux dans les limites du spectre infrarouge et visible. Considérons, par exemple, la lumière jaune, et revenons pour un moment à la plaque d'argent dont il fut question au paragraphe 4, et que nous supposerons placée dans une enceinte à parois parfaitement réfléchissantes. D'après le théorème de l'équipartition, il est certain qu'un système de rayons jaunes de l'intensité déterminée par la formule de Lord Rayleigh et s'entrecroisant dans toutes les directions, pourrait être en équilibre avec la plaque maintenue à la température de 15°C. Or, je ne vois aucune raison pour ne pas admettre, comme on le fait d'ordinaire, que cet équilibre serait dû à l'égalité des quantités de lumière absorbée et émise dans un même intervalle de temps. Il s'ensuit nécessairement, eu égard à ce que nous savons de la grandeur du pouvoir absorbant, que le pouvoir émissif doit avoir la grandeur indiquée au paragraphe 4, et cette grandeur est telle que si, au commencement, les rayons jaunes n'existaient pas dans l'espace entourant la plaque, il en serait rempli dans une fraction extrêmement petite d'une seconde.

En tirant cette conclusion, j'ai admis qu'à une température

(1) *Voir* le premier des Mémoires cités plus haut.

donnée, le pouvoir émissif du métal est toujours le même, que l'espace environnant soit déjà rempli de rayons ou qu'il en soit vide.

15. Tandis que le théorème de l'équipartition ne peut pas rendre compte du maximum de la fonction $\mathfrak{J}(\lambda, T)$ pour une certaine valeur $\lambda_m$ de la longueur d'onde, la formule de M. Planck en explique l'existence; elle nous donne pour le produit $\lambda_m T$, qui doit être constant selon la loi de Wien, la relation

$$\lambda_m T = 0{,}201 \frac{ch}{k}, \tag{33}$$

où $h$ est la seconde constante que Planck a introduite dans la théorie du rayonnement à côté de la constante qui apparaît aussi dans la formule de Rayleigh.

On comprend facilement que la formule pour le rayonnement noir doit contenir au moins *deux* constantes, dont la première détermine l'intensité totale $\int \mathfrak{J}(\lambda, T) d\lambda$, tandis que la seconde fixe la position du maximum. Il faut, de plus, que ces constantes soient toutes deux de nature universelle, c'est-à-dire que leurs valeurs dépendent de quelque chose qui soit commun à tous les corps pondérables ou bien de quelque chose qui appartienne à l'éther.

Or la charge électrique $e$ d'un électron, sa masse $m$ et son rayon R sont des grandeurs de ce genre, et, en faisant attention aux dimensions, on voit qu'on doit avoir, si la charge est exprimée en mesure électrostatique,

$$h (=) \frac{e^2}{c} (=) cm\mathrm{R}, \tag{34}$$

où le signe (=) indique que les deux grandeurs qu'il réunit ne se distinguent que par un facteur numérique indépendant du choix des unités. On a aussi, si l'on écrit $\overline{v^2}$ pour la moyenne du carré de la vitesse d'un électron à la température T, et $l$ pour la distance à laquelle l'énergie potentielle mutuelle $\frac{e^2}{l}$ de deux électrons est égale à l'énergie $k$T,

$$\lambda_m (=) \frac{c^2 \mathrm{R}}{\overline{v^2}} (=) \frac{e^2}{m\overline{v^2}} (=) l. \tag{35}$$

S'il était possible d'établir une formule satisfaisante du rayonnement sans avoir recours à d'autres idées que celles de la théorie ordinaire des électrons, on pourrait trouver pour une de ces équations une déduction théorique et l'on fixerait en même temps la valeur du coefficient numérique. Mais, d'après tout ce qui vient d'être dit, on ne peut guère espérer y réussir; il semble bien que la constante $h$ devra être interprétée au moyen de considérations d'un ordre entièrement différent. Comme ce sont les équations de Hamilton qui constituent le véritable fondement du théorème de l'équipartition, on peut même prévoir qu'il faudra imaginer des actions auxquelles ces équations ne soient pas applicables et qui soient de toute autre nature que celles dont on s'occupe dans les problèmes mécaniques.

16. Je n'ai pas à discuter, dans ce premier Rapport, l'hypothèse des *éléments* ou *unités d'énergie* qui a été proposée par M. Planck. Cependant, je me permettrai d'entrer dans quelques considérations au sujet de la constitution du rayonnement noir dans l'éther.

Supposons que l'émission de la lumière et de la chaleur rayonnante se fasse toujours par des quantités finies d'énergie ayant une grandeur déterminée pour chaque fréquence. Alors, il y a encore deux possibilités. Les éléments d'énergie peuvent conserver leur individualité pendant leur propagation, c'est-à-dire qu'ils restent concentrés en des espaces plus ou moins restreints, ou bien chaque élément s'étend sur un espace de plus en plus grand, à mesure qu'il s'éloigne de son point d'origine.

Si l'on s'en tient aux équations de Maxwell pour le champ électromagnétique, c'est pour la dernière alternative qu'on doit se décider; il n'y a rien dans ces équations qui puisse maintenir une quantité d'énergie dans un volume limité. La remarque doit être faite parce que, tout en reconnaissant ce que nos théories ont d'imparfait et de passager, on peut dire que les équations de Maxwell résument admirablement ce qu'on sait des phénomènes électromagnétiques dans l'éther, et qu'on se heurterait à des difficultés bien sérieuses si l'on voulait tenter de les modifier.

Du reste, même si l'on veut faire abstraction de ces équations et se baser uniquement sur les observations et sur des raisonnements généraux, on peut démontrer qu'une concentration des

unités dans de très petits espaces est inadmissible; elle est incompatible avec beaucoup de phénomènes de diffraction et d'interférence. En effet, comme il est naturel de considérer comme incohérents entre eux les différents éléments d'énergie, parce qu'ils sont émis indépendamment les uns des autres, il faut admettre que les vibrations, capables d'une interférence nette, appartiennent au même élément. Or, il y a des cas où, dans le faisceau primitif avec lequel on opère, les vibrations qui interféreront se trouvent à une distance l'une de l'autre de plus de $1^{dm}$, soit dans la direction des rayons, soit dans une direction latérale; il faut donc que chaque élément puisse s'étendre sur un espace de plus de $1^{dm^3}$ et cela étant admis, on ne voit pas pourquoi il ne s'étendrait pas bien au delà.

17. La question peut être abordée d'un autre côté. Dans un espace rempli du rayonnement noir, l'énergie n'est jamais distribuée d'une manière absolument uniforme; au contraire l'intensité du champ électromagnétique y variera irrégulièrement d'un point à l'autre, et, dans le même lieu, d'un instant à l'autre. Des inégalités de ce genre sont nécessairement produites par l'interférence des rayons incohérents entre eux, qui s'entrecroisent dans toutes les directions, et elles existeront à un degré plus prononcé encore si, dans chaque faisceau considéré séparément, il y a des accumulations locales de l'énergie, si, outre les effets d'interférence, le rayonnement a une certaine *structure*.

Remarquons à ce propos qu'une telle structure, si elle n'est pas inhérente à la nature même des rayons, ne pourra pas être produite, sauf à de très petites distances, par les irrégularités et les fluctuations du mouvement moléculaire dans la matière dont les rayons émanent. Ces irrégularités, il est vrai, se feront sentir dans les rayonnements élémentaires issus des différentes molécules; mais à une distance du corps rayonnant qui est très grande par rapport aux dimensions moléculaires, elles se seront effacées parce que le mouvement s'y compose d'une infinité de mouvements élémentaires, dans chacun desquels l'énergie est, pour ainsi dire, infiniment diluée.

Quelle que soit l'origine des inégalités du rayonnement, il y a des cas où elles peuvent produire un effet sensible. Si, par

exemple, un petit corps M de nature quelconque, se trouve dans l'espace occupé par le rayonnement noir, il en éprouvera une pression qui n'est pas la même de tous les côtés et, poussé tantôt dans une direction, tantôt dans l'autre, il prendra un mouvement semblable en quelque sorte au mouvement brownien d'un petit corps suspendu dans un liquide. Or, de même que l'intensité de ce dernier mouvement correspond à la température du fluide ambiant, on peut s'attendre à une agitation du corps M correspondant à la température du rayonnement. Cette remarque qu'on doit à M. Einstein (1) nous fournit le moyen de nous former une idée de la grandeur des inégalités en question; elles doivent être telles que, s'il y a un grand nombre de corps identiques à M, ils reçoivent en moyenne, pour chaque degré de liberté, une énergie cinétique $\frac{1}{2}kT$.

M. Einstein a indiqué une méthode ingénieuse pour faire le calcul nécessaire. Supposons, pour fixer les idées, que le corps M ne puisse se mouvoir que dans la direction de l'axe des $x$, et considérons les valeurs $v$, $v'$ de sa vitesse à deux instants séparés par un intervalle $\tau$, qui est très grand par rapport aux périodes des vibrations et en même temps suffisamment petit pour que la différence de $v$ et $v'$ soit très petite. On trouve, en général, que la force exercée par le rayonnement se compose de deux parties, dont la première est proportionnelle à la vitesse $v$ et peut être considérée comme une résistance. Nous la désignerons par $-\lambda v$, où $\lambda$ est un facteur indépendant des inégalités, mais déterminé par la valeur moyenne de l'énergie par unité de volume. La deuxième partie de la force, au contraire, provient précisément des inégalités.

Soient $\mathfrak{X}$ la quantité de mouvement communiquée au corps, par cette dernière partie de la force, pendant le temps $\tau$, et $m$ la masse du corps. On aura

$$v' = v\left(1 - \frac{\lambda\tau}{m}\right) + \frac{\mathfrak{X}}{m}. \tag{36}$$

Figurons-nous maintenant qu'il y ait un grand nombre de corps identiques à M, et formons, pour chacun d'eux, une équation

(1) A. Einstein und L. Hopf, *Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld* (*Ann. der Phys.*, t. XXXIII, 1910, p. 1105).

semblable à (36). Cela fait, nous prendrons les valeurs moyennes, pour l'ensemble des corps M, des deux membres élevés au carré. Comme le système est supposé se trouver dans un état stationnaire, on a $\overline{v'^2} = \overline{v^2}$. Vu la petitesse de $\frac{\mathcal{N}z}{m}$, on peut omettre le carré de cette grandeur, et l'on peut poser $\overline{v\mathcal{N}} = 0$, parce que $v$ et $\mathcal{N}$ auront indifféremment le signe positif ou négatif. Ainsi l'on trouve

$$\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{\overline{\mathcal{N}^2}}{4\mathcal{N}z}. \tag{37}$$

Si l'on fait des hypothèses spéciales sur la constitution du rayonnement et sur la nature du corps M, cette formule nous permet de calculer l'intensité de l'agitation qui lui est communiquée.

18. En appliquant cette méthode à un résonnateur linéaire tel qu'il a été imaginé par M. Planck, et en supposant qu'il n'y ait que les inégalités produites par les interférences, MM. Einstein et Hopf ont trouvé pour $\frac{1}{2} m\overline{v^2}$ une valeur qui est notablement inférieure à $\frac{1}{2}kT$. On devrait donc conclure à l'existence d'une *structure* du rayonnement, celle par exemple qui est requise par l'hypothèse des éléments d'énergie persistants, si l'on pouvait être sûr de ce qui se passe dans le résonnateur. Mais malheureusement, précisément quand on adopte la théorie des unités d'énergie, les phénomènes dans le résonnateur échappent à notre analyse, et il est clair que les détails de ces phénomènes peuvent avoir une influence très marquée sur les forces exercées par les rayons.

C'est pour cette raison que j'ai soumis au calcul un autre cas, le plus simple qu'on puisse imaginer, et peut-être celui sur lequel, dans cette question, on peut raisonner avec le plus de confiance.

J'ai appliqué l'équation (37) à un seul électron, que j'ai considéré comme entièrement libre. Cela n'empêche pas l'emploi de la formule et il faudra seulement la multiplier par 3 pour avoir la valeur moyenne de l'énergie cinétique totale.

J'ai trouvé, en écrivant $\mathcal{J}$ au lieu de $\mathcal{J}(\lambda, T)$,

$$\mathcal{N} = \frac{8\pi R^2}{c} \int \mathcal{J}\, d\lambda, \tag{38}$$

$$\overline{\mathcal{N}^2} = \frac{5R^2z}{2c} \int \lambda^5 \mathcal{J}^2\, d\lambda, \tag{39}$$

et pour l'énergie cherchée,

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{15}{64\pi}\frac{\int \lambda^5 \mathfrak{F}^2\, d\lambda}{\int \mathfrak{F}\, d\lambda}. \tag{40}$$

Ce résultat donne lieu aux conclusions suivantes :

*a*. Supposons que la distribution de l'énergie soit conforme au théorème de l'équipartition, avec exclusion des longueurs d'onde inférieures à $\lambda_0$ (§ 9). Alors on a, d'après la formule (2), indépendamment de $\lambda_0$,

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{15}{8}kT. \tag{41}$$

J'avais espéré trouver, comme au paragraphe 12, $\frac{3}{2}kT$. Le facteur $\frac{5}{4}$, par lequel le résultat se distingue de cette valeur, provient probablement d'une erreur de calcul, mais il m'a été impossible de la trouver.

*b*. Comme la méthode que nous suivons maintenant est tout autre que celle de la Mécanique statistique, on peut essayer pour $\mathfrak{F}$ telle fonction qu'on voudra. Pour tous les cas compatibles avec les lois de Boltzmann et de Wien, on obtient, en se reportant à la formule (1) et en posant $\lambda T = x$,

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{15T}{64\pi}\frac{\int_0^\infty \frac{[\varphi(x)]^2}{x^6}\, dx}{\int_0^\infty \frac{\varphi(x)}{x^5}\, dx}. \tag{42}$$

Le rapport des deux intégrales est une constante et l'énergie moyenne d'un électron sera donc proportionnelle à la température.

*c*. Ce qui doit nous intéresser surtout, c'est la valeur que prend l'énergie cinétique quand la fonction $\mathfrak{F}$ a la forme

$$\mathfrak{F}(\lambda, T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}, \tag{43}$$

que lui assigne la théorie de Planck ; en effet, cette fonction peut

être regardée comme la représentation de la distribution réelle de l'énergie.

En posant

$$\frac{ch}{k\lambda T} = x,$$

je trouve

$$\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{15}{8} kT \frac{\int_0^\infty \frac{x^5}{(e^x-1)^2} dx}{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1} dx}, \tag{44}$$

ou

$$\frac{1}{2} m\overline{v^2} = 0{,}315\, kT, \tag{45}$$

le rapport des deux intégrales étant égal à 0,168.

Il est bien satisfaisant que la constante $h$ ait disparu, et que l'énergie prise par l'électron dépende uniquement de $kT$. Mais le coefficient numérique est presque 5 fois trop petit.

Peut-on obtenir un meilleur résultat en prenant pour $\bar{\mathcal{J}}$ une fonction qui diffère de celle de M. Planck et qui soit pourtant en accord avec les observations sur le rayonnement noir? En soi-même, il n'y a aucune difficulté à trouver une fonction à un seul maximum et présentant ainsi l'allure générale de la fonction du rayonnement, qui donne pour le second membre de (40) une valeur aussi élevée qu'on voudra, car, si l'on suppose le maximum de plus en plus étroit en maintenant fixe la valeur de $\int \bar{\mathcal{J}} d\lambda$, on fait accroître indéfiniment l'intégrale qui contient $\bar{\mathcal{J}}^2$ par rapport à l'intégrale $\int \bar{\mathcal{J}} d\lambda$. Toutefois, vu la grande différence entre (45) et $\frac{3}{2} kT$, il est fort à craindre qu'une fonction qui donne cette dernière valeur, ne s'éloigne trop de celle de Planck pour être en accord avec les expériences. Il semble donc que l'énergie de l'agitation imprimée aux électrons par le rayonnement noir, à cause des inégalités d'interférence seules, ne peut atteindre la valeur $\frac{3}{2} kT$, quoiqu'elle soit du même ordre de grandeur.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. LORENTZ.

M. Lorentz. — Autrefois on a cru qu'on pourrait arriver à la loi du rayonnement noir en se basant sur les anciennes théories. L'auteur a calculé l'émission et l'absorption d'une mince plaque de métal contenant des électrons libres. On en déduit la formule cherchée, mais seulement pour de grandes longueurs d'onde (formule de Rayleigh). Du reste, la voie était tout indiquée, après les recherches de Hagen et Rubens et de Drude.

Ensuite, il s'agissait d'étendre la théorie à des longueurs d'onde plus petites. On pourrait imaginer des électrons se mouvant dans toutes les directions (mouvement calorifique) dans un espace rempli du rayonnement noir. Les rayons sont réfléchis (diffractés) par les électrons; ceux qui rencontrent un électron le sont avec une plus grande intensité et avec une plus haute fréquence que ceux qui vont dans le même sens que la particule. Cette différence est d'autant plus grande que le mouvement des électrons est plus rapide. Ainsi, on pourrait comprendre qu'une élévation de la température favorise les vibrations à petite longueur d'onde. L'auteur en a parlé autrefois avec M. Langevin qui avait eu la même idée. Mais cela n'aboutit à rien.

Puis on pourrait imaginer des mouvements des électrons d'une nature particulière, par exemple, ce qui se présente tout d'abord, une répulsion par un centre fixe inversement proportionnelle au cube de la distance. Cela non plus ne donne aucun résultat.

Plus tard, l'auteur a reconnu que tous les mécanismes qu'on peut inventer conduiraient à la formule de Rayleigh, si ces mécanismes étaient d'une telle nature que les équations de Hamilton leur soient applicables. On le démontre en se servant du calcul des probabilités sous une des formes qu'on peut lui donner. [Méthode de Gibbs (ensembles canoniques ou microcanoniques).] En fin de compte, tout cela semble revenir au même. Il n'y a pas là un moyen d'arriver à une autre formule que celle de Rayleigh.

M. Lorentz demande si quelqu'un a des objections à présenter

au sujet de la forme sous laquelle il a appliqué la Mécanique statistique.

M. Brillouin. — Pour obtenir une loi de répartition de l'énergie entre les diverses longueurs d'onde, il faut faire intervenir un mécanisme faisant passer l'énergie d'une fréquence à une autre ; c'est le principe de Doppler qui joue ce rôle dans l'étude du rayonnement noir. On arrive alors à une répartition *permanente*, l'équipartition par exemple. Pour que cette répartition ait un sens physique, il faudrait être assuré qu'elle est stable. Ne pourrait-il pas arriver que la répartition ainsi obtenue soit stable seulement entre certaines limites de fréquence, et instable en dehors ? Pourrait-on encore attribuer un sens à cette répartition instable (¹)?

M. Lorentz. — Tous les mécanismes soumis aux lois de Hamilton sont compris dans une telle théorie générale ; mais si l'on pouvait exclure certains états à cause de leur instabilité, cela serait, en effet, une échappatoire.

M. Brillouin. — Dans tous les raisonnements fondés sur l'expression de l'énergie sous forme d'une somme de carrés, on suppose que les variables peuvent atteindre les valeurs les plus grandes, sans que l'expression adoptée cesse d'avoir un sens physique. Or, il peut arriver que, par la nature des choses, les valeurs physiquement admissibles soient limitées. Comment cette circonstance modifierait-elle les résultats ? Ne conduirait-elle pas à une répartition autre que l'équipartition ?

M. Poincaré. — Les anciennes théories sont, par définition, celles qui admettent sans restriction les équations de Hamilton ; le raisonnement de M. Lorentz montre qu'elles conduisent toutes au même résultat.

M. Langevin. — Les équations cessent de prendre la forme de Hamilton dans le cas où les vitesses des électrons cessent d'être petites par rapport à la vitesse de la lumière. Il intervient une

(¹) Les équations de Hamilton ont pour conséquence nécessaire, non seulement que l'équipartition est possible, mais encore qu'elle est stable. (*Note de M. Poincaré.*)

déformation des électrons qui dépend de la vitesse, de sorte que l'énergie potentielle devient, elle aussi, fonction non quadratique des vitesses et non plus seulement des coordonnées. Ceci ne doit d'ailleurs avoir aucune importance pour les problèmes du rayonnement noir, dans lesquels les vitesses des électrons sont toujours assez petites.

M. Lorentz répond qu'il a simplement décomposé le champ électrique en deux parties : 1° le champ qui existerait si les électrons se trouvaient en repos dans leurs positions instantanées; 2° une deuxième partie qui, dans le cas d'une enceinte parallélipipédique, peut être décomposée par le théorème de Fourier. Cependant, en quelques endroits, on a supposé petit $\frac{v}{c}$ ($v$, vitesse des électrons).

Quant aux électrons déformables, pour les faire entrer dans cette théorie, il faudrait faire intervenir les tensions intérieures imaginées par M. Poincaré.

M. Langevin. — Si l'on fait intervenir l'équilibre entre la pression de M. Poincaré et les actions électromagnétiques pour déterminer la forme de l'électron, il s'introduira ici encore un nombre infini de degrés de liberté correspondant aux déformations possibles de l'électron.

M. Lorentz explique qu'il lui a semblé nécessaire d'éviter la considération d'un système à un nombre infini de degrés de liberté. C'est pour cela qu'il a imaginé de nouvelles liaisons qui excluaient les longueurs d'onde au-dessous d'une certaine limite. Cet artifice lui a également permis d'échapper à la difficulté signalée par M. Van der Waals fils.

M. Langevin, à propos du calcul donné au paragraphe 12 du Rapport de M. Lorentz, indique un calcul très simple d'où il semble résulter que les longueurs d'onde très courtes, de même ordre que le diamètre de l'électron, peuvent jouer un rôle prépondérant. Il suppose un électron isolé, assujetti à ne se mouvoir que dans la direction des $x$ et soumis à l'action d'un rayonnement extérieur. Les forces qui interviennent sont la force électrique $eh_x$, la réaction de rayonnement $\frac{2\mu_0 e^2}{3c}\frac{d\gamma}{dt}$, et la force d'inertie, d'où

l'équation

$$m\gamma - \frac{2\mu_0 e^2}{3c}\frac{d\gamma}{dt} = eh_x.$$

La solution de régime permanent qui correspond pour $\gamma$ à un terme périodique du développement de $h_x$ en série de Fourier $A_n \sin 2\pi nt$ est

$$\gamma_n = \frac{A_n e}{m\sqrt{1+\left(\frac{4\pi\mu_0 e^2}{3mc}n\right)^2}}\sin(2\pi nt - \varphi_n).$$

La vitesse correspondante en régime permanent périodique s'obtient par intégration par rapport au temps, et la valeur moyenne de l'énergie cinétique totale est

$$\frac{1}{2}\overline{mv^2} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\sum\frac{A_n^2}{n^2(1+x^2)},$$

en posant

$$x = \frac{4\pi\mu_0 e^2}{3mc}n.$$

Si l'on admet la loi de Rayleigh-Jeans, il vient

$$\frac{1}{2}\overline{mv^2} = \frac{kT}{\pi}\int_0^\infty \frac{dx}{1+x^2} = \frac{kT}{2};$$

on retrouve bien l'équipartition.

Mais si l'on veut limiter les longueurs d'ondes à $\lambda_0$, on obtient seulement

$$\frac{kT}{\pi}\operatorname{arc\,tang}\frac{4\pi\mu_0 e^2}{3m\lambda_0},$$

et cette valeur reste très petite tant que $\lambda_0$ n'est pas lui-même très petit. Si l'on admet que l'inertie de l'électron est d'origine électromagnétique, on a

$$m = \frac{2\mu_0 e^2}{3R};$$

et le résultat précédent devient

$$\frac{1}{2}\overline{mv^2} = \frac{kT}{\pi}\operatorname{arc\,tang}\frac{2\pi R}{\lambda_0},$$

il reste très petit tant que $\lambda_0$ n'est pas de l'ordre de R. Il semble donc que ce soient surtout les radiations de très courte longueur d'onde qui sont efficaces pour communiquer à l'électron sa part d'énergie cinétique.

Si l'on admet pour le rayonnement la loi de M. Planck, on obtient pour l'électron une énergie extrêmement faible aux températures réalisables, et proportionnelle dans ces conditions au carré de la température. Si ce résultat devait s'appliquer aux électrons présents dans un métal, il rendrait compte de la variation de la conductibilité en raison inverse de la température absolue.

M. Langevin signale encore que la forme de l'équation du mouvement obtenue pour l'électron correspond à une instabilité du régime permanent, puisque le terme de régime variable contient une exponentielle à exposant positif. Ce résultat doit-il être rapproché de la question posée par M. Brillouin, concernant la stabilité de la répartition donnée par la statistique?

M. Lorentz pense que la divergence entre les résultats de M. Langevin et les siens peut être due à ce que M. Langevin a omis le terme qui représente la pression de la lumière (vitesse de l'électron $\times$ champ magnétique). C'est pour cela que M. Langevin peut trouver $\frac{3}{2}kT$ dans le cas où il ne le trouve pas, et inversement.

M. Langevin ne croit pas que la résistance proportionnelle à la vitesse doive intervenir dans le cas d'un électron assujetti à se mouvoir dans une seule dimension. Cette résistance provient de l'action du champ magnétique de l'onde sur l'électron mis en mouvement par le champ électrique, et exige plusieurs degrés de liberté pour l'électron.

M. Langevin demande à M. Lorentz s'il a publié les calculs qui l'ont conduit aux équations (38) et (39) de son Rapport, et s'il existe un raisonnement simple permettant de comprendre comment la charge de l'électron s'élimine du second membre de ces équations.

M. Lorentz n'a pas publié ces calculs. Il espère revenir sur cette question.

M. Poincaré. — La formule de départ de M. Langevin pourrait

contenir des dérivées d'ordre supérieur. Le calcul par lequel on a introduit ce terme en $\frac{d\gamma}{dt}$ est très grossièrement approché (1).

M. LANGEVIN croit que l'expression de la réaction de rayonnement s'applique lorsque les variations de l'accélération ne sont pas trop rapides (2).

---

(1) Si le calcul était applicable sans changement dans tous les cas, on pourrait considérer le cas d'un électron unique, assujetti à se mouvoir en ligne droite, primitivement au repos et en l'absence de tout champ initial; l'équation de M. Langevin où le second membre aurait disparu montrerait que l'électron serait en équilibre instable et se mettrait de lui-même en mouvement. Cela est manifestement impossible. (*Note de M. Poincaré.*)

(2) La limitation de la réaction de rayonnement au terme en $\frac{d\gamma}{dt}$ reste légitime quand il s'agit d'un mouvement périodique dont la longueur d'onde est grande par rapport au rayon de l'électron, et il est facile de voir pourquoi elle cesse de l'être dans le cas limite considéré par M. Poincaré dans la note précédente, c'est-à-dire lorsque l'équation simplifiée conduit à une instabilité. L'équation du mouvement contient, en effet, toute une série de termes d'ordre supérieur dont chacun est de l'ordre de grandeur obtenu en multipliant le précédent par $\frac{a}{c}\frac{d}{dt}$, $a$ étant le rayon de l'électron. Ce facteur doit être petit pour que la suppression des termes en $\frac{d^2\gamma}{dt^2}$, ... soit légitime. Dans le cas considéré par M. Poincaré, on a pour la solution de l'équation simplifiée :

$$\gamma = C\left(e^{\frac{3cm}{2\mu_0 e^2}t} - 1\right),$$

d'où

$$\frac{a}{c}\frac{d}{dt} = \frac{3ma}{2\mu_0 e^2}.$$

Comme la masse $m$ est égale ou supérieure à la masse électromagnétique $\frac{2\mu_0 e^2}{3a}$, on a donc dans ce cas :

$$\frac{a}{c}\frac{d}{dt} \geq 1$$

et la simplification n'est pas légitime. L'équation complète, comme il est évident *a priori*, ne conduira pas à l'instabilité.

Dans le cas d'un mouvement périodique correspondant à une longueur d'onde $\lambda$, on a

$$\frac{a}{c}\frac{d}{dt} = \frac{2\pi a}{\lambda}\sqrt{-1},$$

et la simplification est légitime tant que la longueur d'onde est grande par rapport au rayon de l'électron. Ma conclusion subsiste donc : dans un champ de rayonnement conforme à la loi de Raylcigh-Jeans, un électron libre, mais n'ayant qu'un

M. Brillouin remarque qu'en se plaçant au point de vue de M. Langevin, il semble bien, sans aucun calcul, que l'électron ne doive emprunter une quantité notable d'énergie à l'éther que pour des longueurs d'onde comparables à son rayon; il s'agit évidemment d'une sorte de résonance.

M. Planck se demande si la formule (36) du Rapport de M. Lorentz peut être appliquée à un électron libre dans un champ de rayonnement noir et pense que la contradiction que M. Lorentz a trouvée entre la valeur calculée (41) de l'énergie cinétique moyenne de l'électron et la valeur attendue $\frac{3}{2}kT$ s'expliquerait ainsi. Il pense qu'il n'est pas possible d'introduire un temps $\tau$ (comme on a fait à la page 36, Rapport de M. Lorentz) qui soit grand par rapport aux périodes d'oscillation, et en même temps assez petit pour que le changement de vitesse de l'électron pendant le temps $\tau$ reste petit.

La formule générale suivante mérite plus de confiance que la formule (36); elle donne le mouvement d'un électron libre dont la composante suivant $Ox$ s'exprime par

$$m\frac{dv_x}{dt} = ef_x + \frac{e}{c}(v_y \mathfrak{H}_z - v_z \mathfrak{H}_y) + \frac{2}{3c^3}e^2\frac{d^2v_x}{dt^2}.$$

Si l'on introduit la restriction, irréalisable dans la nature, que l'électron se meut seulement suivant l'axe des $x$, les termes en $v_y$

---

seul degré de liberté, ne prendra qu'une énergie cinétique très petite par rapport à $\frac{kT}{2}$ sous l'action de la partie du rayonnement qui correspond à des longueurs d'onde grandes par rapport à son rayon. Il me semble qu'on ne peut pas obtenir pour lui l'énergie moyenne correspondante à l'équipartition en limitant le rayonnement à de telles longueurs d'onde.

Il est possible qu'un tel électron (qui représente cependant un cas limite du résonnateur de M. Planck) ne corresponde à aucune réalité. Quand on admet trois degrés de liberté, la pression de radiation entre en jeu et, comme le montre M. Lorentz dans son Rapport, peut permettre à l'électron de prendre l'énergie moyenne de l'équipartition sous la seule action des rayonnements de grande longueur d'onde.

On peut encore remarquer que, d'après ce qui précède, l'extension de mon calcul jusqu'à $\lambda = 0$ n'est pas légitime. Il est assez remarquable que si on la fait, tenant ainsi compte de manière incorrecte des longueurs d'onde de l'ordre du rayon de l'électron, on retrouve précisément pour l'énergie moyenne la valeur qui correspond à l'équipartition. (*Note de M. Langevin.*)

et $v_z$ disparaissent, et le calcul donne, pour l'énergie moyenne d'un électron,

$$\frac{1}{2}\overline{m v_x^2} = \frac{e^2}{6\pi c^3 m}\int_0^\infty \frac{\lambda^2 \mathcal{J}(\lambda, T)\, d\lambda}{1+\left(\frac{4\pi e^2}{3c^3 m\lambda}\right)^2},$$

où $\mathcal{J}(\lambda, T)\, d\lambda$ représente la densité en volume de l'énergie du rayonnement noir entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$. Dans la loi de Rayleigh $\mathcal{J}(\lambda, T) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$, et alors, $\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{kT}{2}$ comme on pouvait s'y attendre; avec la loi de Planck, la valeur est beaucoup plus petite.

M. Lorentz. — Le mouvement de l'électron peut être décomposé en un mouvement de progression combiné avec une vibration. C'est la vitesse du premier mouvement dont il s'agit dans le calcul.

M. Lorentz expose pourquoi il a considéré un électron et non pas un petit corps pondérable; la nature d'un électron nous est mieux connue que celle d'un tel corps. Il ne lui semble pas permis de limiter le mouvement à une ligne droite; cela nous éloignerait trop de la réalité.

Il répond à M. Langevin qu'il y a deux raisons pour lesquelles il peut y avoir une force résultante : la première est précisément une vitesse de translation de l'électron : elle donne lieu à la résistance $-Av$; la seconde est due aux inégalités dans le rayonnement, qui proviennent des interférences.

M. Einstein. — Plus la densité d'énergie dans le rayonnement est petite, plus on peut séparer exactement l'énergie oscillatoire de l'électron, causée par l'action momentanée de la radiation, de son énergie de progression dont la variation est plus lente.

M. Langevin ne pense pas qu'on puisse ajouter une vitesse constante aux termes périodiques auxquels conduit son calcul, parce que cette vitesse constante ajouterait dans la moyenne son carré à ceux des autres termes et qu'on ne trouverait plus l'équipartition.

M. Einstein. — Les équations différentielles négligent les

termes grâce auxquels l'énergie moyenne de progression de l'électron (indépendante des champs de rayonnement instantanés) peut éprouver des modifications. Il s'ensuit mathématiquement qu'il reste dans l'expression de $v$ une constante additive indéterminée. A mon avis, et sur ce terrain, ni les considérations de M. Langevin, ni celles de M. Planck ne résolvent la question.

M. Wien. — Est-il possible de trouver un système de vibrations propres qui ne satisfassent pas aux équations de Hamilton et dans lesquelles, cependant, il ne devrait y avoir aucun changement discontinu? Jusqu'à présent, les systèmes de vibrations propres (modèles proposés pour les lignes spectrales) satisfont aux équations de Hamilton (1).

(1) Il faut aussi remarquer que le théorème de Liouville sur lequel est basée la démonstration de la loi d'équipartition est plus général que les équations de Hamilton, et qu'il semble possible ainsi que des systèmes ne satisfaisant pas aux équations de Hamilton puissent néanmoins conduire à la loi d'équipartition. (*Note de M. Wien.*)

# LETTRE DE LORD RAYLEIGH.

Cher Professeur Nernst,

Ayant eu l'honneur d'être invité à faire partie de la Conférence de Bruxelles, le moins que je puisse faire est de communiquer mon opinion, bien que je craigne de ne pouvoir ajouter que peu de chose à ce qui a déjà été dit sur le sujet.

Je voudrais insister sur la difficulté signalée dans mon Mémoire de 1900 (*Phil. Mag.*, t. XLIX, p. 118; *Sc. Papers*, t. IV, p. 451) au sujet de l'emploi des coordonnées généralisées. La possibilité de représenter l'état d'un corps par un nombre fini de semblables coordonnées (inférieur en tout cas au nombre total des molécules), repose sur l'hypothèse que le corps peut être considéré comme rigide ou incompressible, ou simplifié de tout autre manière. La justification, suffisante dans beaucoup de cas, de cette hypothèse est qu'un écart à partir de l'état simple admis correspondrait à un changement d'énergie potentielle trop grand pour pouvoir être produit sous l'action des forces en jeu. Mais la loi d'équipartition affirme que chaque degré de liberté doit avoir sa part d'énergie cinétique. Si nous considérons d'abord un corps élastique à peu près rigide, les vibrations correspondantes ont leur part complète et celle-ci ne peut pas être diminuée par un accroissement de la rigidité. A ce point de vue, la simplification échoue, ce qui revient à dire que la méthode des coordonnées généralisées ne peut pas s'appliquer. Le raisonnement devient, en fait, contradictoire.

On pourrait peut-être invoquer cet échec comme argument en faveur de l'opinion de Planck et son école, que les lois de la Dynamique (sous leur forme habituelle) ne peuvent pas être appliquées aux dernières particules des corps. Mais je dois avouer que je n'aime pas cette solution de la difficulté. Je ne vois naturellement aucun inconvénient à ce qu'on cherche à suivre les conséquences

de la théorie des *éléments d'énergie;* cette méthode a déjà conduit à des conséquences intéressantes, grâce à l'habileté de ceux qui l'ont appliquée. Mais il m'est difficile de la considérer comme donnant une image de la réalité.

Nous ferons bien, je pense, de porter notre attention sur la molécule gazeuse diatomique. Sous l'action des collisions, cette molécule acquiert facilement et rapidement un mouvement de rotation. Pourquoi n'entre-t-elle pas aussi en vibration le long de la ligne qui joint les deux atomes? Si je la comprends bien, la réponse de Planck est qu'en raison de la rigidité du lien qui unit les atomes, la quantité d'énergie qui devrait être acquise à chaque collision tombe au-dessous du minimum possible et que, par conséquent, rien n'est absorbé, raisonnement qui semble réellement paradoxal.

D'un autre côté, Boltzmann et Jeans considèrent qu'il s'agit seulement là d'une question de temps et que les vibrations nécessaires pour l'équilibre statistique complet pourraient ne s'établir qu'après des milliers d'années. Les calculs de Jeans semblent montrer qu'une telle opinion n'a rien d'arbitraire. Je voudrais savoir si elle est contredite par des faits expérimentaux précis. Autant que je puis savoir, les expériences ordinaires de laboratoire n'apportent rien de décisif à ce sujet.

Je suis sincèrement vôtre

RAYLEIGH.

## DISCUSSION DE LA LETTRE DE LORD RAYLEIGH.

M. Nernst remarque que jusqu'ici on n'a jamais observé de telles valeurs constamment croissantes dans la mesure des chaleurs spécifiques; pas davantage avec les gaz qui n'obéissent pas aux lois de l'équipartition, et pour lesquels les mesures faites par la méthode de l'explosion sont maintenant très exactes; dans cette méthode, le temps nécessaire à la variation de température n'est que de quelques millièmes de seconde, et l'on trouve la même valeur qu'avec la méthode de Regnault, où l'échange de chaleur dure plusieurs minutes au moins.

La considération suivante est encore plus frappante. D'après la Thermodynamique, la température de fusion comme la tension de vapeur serait considérablement modifiée si la chaleur spécifique et, par suite, le contenu d'énergie se modifiait avec le temps; mais on n'a jamais remarqué une différence de température de fusion entre les minéraux naturels et les composés synthétiques. Il faut supposer que l'état d'équilibre demandé par la loi de l'équipartition n'aurait pas encore lieu après 400 millions d'années, tandis qu'une autre partie de l'énergie se met immédiatement en équilibre; c'est bien peu probable.

Avec les nombreuses combinaisons organiques qui ont toutes une chaleur atomique trop petite, on n'a jamais trouvé non plus une variation du point de fusion qui pourrait suggérer l'idée d'une variation ultérieure de l'énergie.

On pourrait soutenir l'opinion qu'une partie de l'énergie est absorbée dans des temps si longs que cela deviendrait sans intérêt pour l'expérimentateur. Pour l'autre partie qui serait la seule intéressante, la théorie classique de l'équipartition ne suffirait pas; il faudrait admettre une autre théorie comme, par exemple, celle des *quanta*.

Mme Curie. — Une liaison rigide peut-elle exister d'une façon absolue? Il ne paraît pas possible, au point de vue de la théorie cinétique ordinaire, d'admettre que, d'une part, les molécules sont

absolument rigides dans les gaz diatomiques et que, d'autre part, cette rigidité disparaît progressivement lors du passage aux états plus condensés.

M. Kamerlingh Onnes. — La question des liaisons rigides entre aussi dans l'étude de l'équation d'état. Van der Waals a tenu compte de la compressibilité des molécules et a déduit de la théorie du mouvement cyclique l'équation d'état de la molécule, qui, dans le cas des molécules compressibles, doit remplacer la grandeur $b$ dans sa formule bien connue, déduite de la conception des molécules incompressibles. Le nombre de degrés de liberté, d'après cette conception, étant le même dans l'état liquide et l'état gazeux, il est déterminé par la chaleur spécifique dans l'état gazeux. Dans une molécule incompressible, pour un certain domaine de température, la manière dont les atomes sont liés doit donc avoir, quant à la rigidité, le même effet pour la chaleur spécifique que la manière dont les parties d'un même atome sont liées entre elles. Cette particularité se traduira par l'intermédiaire de l'équation d'état de la molécule dans l'équation d'état du corps, qui donne les propriétés du liquide : celles-ci se distingueront de celles d'un liquide constitué par des molécules, qui d'après la chaleur spécifique dans l'état gazeux sont à considérer comme compressibles (*voir* Kamerlingh Onnes et Crommelin, *La loi des états correspondants appliquée à l'argon*. Communication n° 121 du Laboratoire de Physique de Leyde). Malheureusement, dans la grande majorité des cas, il sera difficile (sinon impossible) de déduire l'incompressibilité des molécules (et à plus forte raison, la rigidité de quelques-unes des liaisons dans une molécule) en partant de l'équation d'état thermique seule. D'abord, lorsqu'il se forme par association un certain nombre de molécules doubles compressibles, l'effet de l'incompressibilité de toutes les molécules individuelles perdra de sa netteté. Et lorsque l'on compare l'équation d'état d'un corps avec celle d'un autre, la différence dont nous parlons peut être tout à fait cachée par des différences d'une autre origine (formes différentes des molécules, etc.).

# LA THÉORIE CINÉTIQUE

DE LA

# CHALEUR SPÉCIFIQUE

D'APRÈS MAXWELL ET BOLTZMANN;

PAR M. J.-H. JEANS.

1. Considérons une substance quelconque contenant N particules semblables par unité de masse, ces particules pouvant être des molécules, des atomes ou peut-être des électrons, et soit $m$ la masse de chaque particule. Si E représente l'énergie moyenne d'une particule quand la substance est à une température T, la chaleur spécifique C est donnée par

$$C = \frac{1}{Jm}\frac{dE}{dT}, \tag{1}$$

où J est l'équivalent mécanique de la calorie. On néglige, pour obtenir cette formule, la dilatation thermique de la substance, de sorte que C doit être considéré comme représentant la chaleur spécifique sous volume constant. On suppose aussi que les valeurs de N et de $m$ ne changent pas avec la température, de sorte que la formule s'applique seulement à des substances pour lesquelles les phénomènes chimiques de dissociation, etc. n'existent pas ou sont négligeables.

L'expérience donne pour ces substances une loi approchée d'après laquelle C est indépendant de la température dans de larges limites de variation de celle-ci. Par suite, dans ces mêmes limites, $\frac{dE}{dT}$ doit être indépendant de la température, donnant une valeur constante pour $\frac{E}{T}$, si E est mesuré à partir d'une origine particulière.

Si cette valeur constante est posée égale à $\frac{1}{2}Rs$, où R est la constante des gaz parfaits, les formules deviennent

$$C = \frac{1}{2}\frac{R}{Jm}s, \tag{2}$$

$$E = \frac{1}{2}RTs. \tag{3}$$

Dans la formule (2), C, J et $\frac{R}{m}$ sont connus exactement, de sorte que nous savons déterminer la valeur de $s$ pour diverses substances.

Dans l'intervalle de température pour lequel C est constant, on trouve que les valeurs de $s$, pour un grand nombre de gaz, sont très voisines de nombres entiers, et que, pour presque tous les corps simples à l'état solide, elles sont sensiblement égales à 6. De plus, il y a des régularités remarquables dans la distribution des valeurs de $s$; pour les gaz, dans lesquels ce sont les molécules qui représentent nos particules, tous les gaz monoatomiques $\left(\gamma = 1\frac{2}{3}\right)$ donnent environ $s = 3$; beaucoup de gaz diatomiques $\left(\gamma = 1\frac{2}{5}\right)$, $s = 5$; aucun gaz ne donne $s = 4$; pour les solides, dans lesquels l'atome constitue notre particule, on a $s = 6$ environ.

La constance approximative de $s$ pour les solides fait l'objet de la loi de Dulong et Petit, la valeur $s = 6$ correspondant à la *chaleur atomique* 5,95.

## LE THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION.

2. Maxwell et Boltzmann ont donné l'explication de ces régularités en démontrant leur théorème de l'équipartition de l'énergie. Sous sa forme la plus concise, leur explication est la suivante : la valeur de E donnée par la formule (3) correspond à une contribution $\frac{1}{2}RT$ pour chaque *terme carré efficace* dans l'énergie d'une particule, de sorte que $s$, mesurant le nombre de ces termes carrés est nécessairement un nombre entier. Le théorème d'équipartition sur lequel est basée cette explication affirme que chaque terme

carré efficace doit fournir à l'énergie moyenne E une contribution exactement égale à $\frac{1}{2}RT$.

Comme pour beaucoup d'autres théorèmes, les difficultés s'introduisent moins dans la démonstration elle-même, que dans les conditions qui doivent être imposées pour que la démonstration soit légitime. Ici, en particulier, elles sont relatives surtout à la signification exacte qu'on doit donner à l'expression *terme carré efficace*, qui n'a pas encore été définie.

Les démonstrations données par Maxwell et Boltzmann sont discutées dans l'Appendice. Celle qui suit est mise sous la forme la plus simple, sans aucun souci de conserver les raisonnements faits initialement par ceux qui ont découvert le théorème.

Étant donné un système dynamique, représentons par $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$ un système de coordonnées de Lagrange et les moments correspondants, ou des multiples de ces quantités.

L'état du système à un instant quelconque peut être représenté par un point dans un espace à $n$ dimensions où $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$ sont pris comme coordonnées rectangulaires. La succession des états que traverse le système par suite de son mouvement est représentée par une courbe que décrit le point précédent. Si la totalité de l'espace à $n$ dimensions est supposée remplie par de semblables points, nous avons une représentation qui permet d'étudier simultanément tous les mouvements possibles du système considéré.

D'après le théorème de Liouville (1), la densité d'un petit groupe de points de cet espace ne change pas quand ces points se déplacent de manière à suivre le mouvement spontané du système, mouvement déterminé par les équations de Lagrange ou le principe de moindre action. Il est, par suite, commode de supposer une densité initiale uniforme aux points mobiles dans tout l'espace à $n$ dimensions; cette densité restera uniforme dans tout le cours du temps.

**3. Pour une classe nombreuse de systèmes, l'énergie totale peut être mise sous la forme**

$$W = \alpha_1\theta_1^2 + \alpha_2\theta_2^2 + \ldots + \alpha_n\theta_n^2 + \ldots, \tag{4}$$

(1) BOLTZMANN, *Vorlesungen über Gastheorie*, t. II, p. 66-67. — JEANS, *Dynamical Theory of Gases*, p. 62.

où $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ sont des constantes. Puisque les coordonnées $\theta_1$, $\theta_2, \ldots$ ne sont déterminées qu'à des facteurs constants près, on peut toujours choisir ceux-ci de manière à rendre tous les $\alpha$ égaux à l'unité. Les coordonnées se trouvent ainsi complètement déterminées, et l'énergie totale du système est donnée par

$$W = \theta_1^2 + \theta_2^2 + \ldots + \theta_n^2 + \ldots \tag{5}$$

de sorte que l'énergie est mesurée par le carré de la distance du point représentatif à l'origine des coordonnées dans l'espace à $n$ dimensions.

La démonstration du théorème d'équipartition peut être mise sous diverses formes, mais il est nécessaire, dans toutes, que les conditions suivantes soient satisfaites pour un intervalle de temps déterminé $t_0$ :

1° Si le système n'est pas absolument conservatif, la perte d'énergie pendant le temps $t_0$ doit être petite par rapport à l'énergie totale;

2° Chacun des termes $\theta_1^2, \theta_2^2, \ldots$ dont se compose l'expression de l'énergie doit appartenir à l'une ou l'autre de deux classes opposées :

$\alpha$. La première est telle que le temps nécessaire pour un changement appréciable de $\theta^2$ est *petit* par rapport à $t_0$;

$\beta$. La seconde est telle que le temps nécessaire pour un changement appréciable de $\theta^2$ est *grand* par rapport à $t_0$.

Les termes qui appartiennent à la classe $\alpha$ sont les termes carrés efficaces dont il a été question ; les termes de la classe $\beta$ seront désignés comme non efficaces.

Il n'y a aucune raison pour que, dans un système réel, les termes se partagent ainsi en deux classes opposées; c'est le contraire qui paraît probable *a priori*. Mais le théorème d'équipartition est limité à des systèmes pour lesquels cette séparation existe et ceci montre comme on est quelquefois tenté de l'oublier, que le théorème n'a qu'un champ d'application très limité (1).

(1) Pour un système idéal parfaitement conservatif, on peut naturellement prendre $t_0 = \infty$, auquel cas tous les termes doivent être efficaces, excepté ceux qui correspondent à des coordonnées qu'un temps infini ne suffit pas à modifier; telle est, par exemple, la coordonnée qui mesure la rotation d'une molécule absolument

Supposons cependant que, pour le système considéré, les différents termes se partagent effectivement entre ces deux classes opposées. W se composera de $m$ termes efficaces $0_1^2$, $0_2^2$, ..., $0_m^2$ d'énergie totale $W_e$ et de $(n-m)$ termes non efficaces d'énergie totale $(W - W_e)$.

En raison de ce qui a été supposé, W et $(W - W_e)$ changent seulement très peu pendant le temps $t_0$ de sorte qu'il en doit être de même pour $W_e$. Ainsi le mouvement d'un point représentatif dans l'espace à $n$ dimensions est tel que, au moins pendant un temps de l'ordre de $t_0$, les coordonnées non efficaces restent approximativement constantes, tandis que les coordonnées efficaces varient rapidement, le point décrivant une trajectoire sur la sphère :

$$0_1^2 + 0_2^2 + \ldots + 0_m^2 = W_e. \tag{6}$$

4. L'hypothèse la plus simple est de supposer (1) qu'une mesure de chaleur spécifique donne toujours le même résultat quand elle est faite dans les mêmes conditions. Il résulte de là que la répartition de l'énergie dans le système doit être entièrement déterminée par les conditions extérieures (température, etc.). Ceci ne signifie pas que le mouvement des points dans l'espace généralisé est toujours dirigé vers les régions dans lesquelles existe une répartition spéciale de l'énergie, l'uniformité générale de densité s'y oppose ; mais que la répartition observée de l'énergie est vraie pour l'espace entier excepté peut-être pour des régions assez

---

lisse autour d'un axe principal de rotation qui soit en même temps un axe de révolution pour la surface de la molécule. Maxwell dans sa démonstration (*Collected Works*, t. II, p. 114) prend $t_0 = \infty$ en admettant que le système est absolument conservatif et en excluant tous les termes non efficaces par son hypothèse de la continuité des trajectoires d'après laquelle le système abandonné à lui-même doit passer tôt ou tard par tout état compatible avec la conservation de l'énergie.

Malheureusement la simplification introduite en prenant $t_0 = \infty$ ne semble pas légitime pour les systèmes naturels qui interviennent dans les phénomènes de chaleur spécifique. Même si elle l'était il resterait l'objection évidente que l'état final prédit par le théorème ne serait atteint qu'au bout d'un temps infini. Boltzmann, à diverses reprises, a souligné l'influence importante du temps, mais ne paraît pas l'avoir analysée en détail. La nécessité de faire intervenir les différentes échelles de variations dans le temps devient évidente dès qu'on essaie d'évaluer numériquement les divers temps qui interviennent (*voir* § 8).

(1) Ceci peut être démontré par des considérations dynamiques générales (§ 6).

petites pour échapper à l'observation, comme, par exemple, la région qui représente des systèmes pour lesquels toute l'énergie se trouverait dans le mouvement d'une seule molécule, les autres restant au repos.

Cette distribution d'énergie commune à tout l'espace se détermine aisément. Prendre au hasard un point sur la sphère (6), revient à choisir au hasard un système de valeurs $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_m$ telles que la somme de leurs carrés soit égale à $W_\rho$. On sait, d'autre part, que de telles séries de valeurs sont distribuées autour de leur valeur moyenne zéro suivant la loi des probabilités, le nombre des coordonnées comprises entre $\theta$ et $\theta + d\theta$ étant

$$m\sqrt{\frac{2h}{\pi}}e^{-2h\theta^2}\,d\theta, \tag{7}$$

où $h$ est une constante déterminée par le fait que la somme des valeurs de $\theta^2$ distribuée suivant la loi (7) est $\frac{m}{4h}$ et doit être aussi égale à $W_\rho$.

Si l'on prend un grand nombre $p$ de termes parmi les $m$ termes et si on les suit pendant le cours du temps, la somme des $p$ valeurs de $\theta^2$ sera constamment égale à $\frac{p}{4h}$ ou différera de cette valeur par une quantité qui s'annule à la limite quand $p$ est très grand. Ainsi la contribution de ces $p$ termes à l'énergie totale sera $\frac{p}{m}W_\rho$. Si N particules fournissent chacune $s$ termes dans l'énergie efficace $W_\rho$ la somme de ces N$s$ termes est $\frac{Ns}{4h}$ ou encore $\frac{Ns}{m}W_\rho$. En supposant qu'une partie du système est un thermomètre à gaz, nous obtenons, comme d'ordinaire (1), une raison pour remplacer $\frac{1}{2h}$ par RT, et l'énergie des N particules est ainsi trouvée égale à $\frac{1}{2}NsRT$, conduisant par suite à la formule (3). Toute la théorie des chaleurs spécifiques en résulte immédiatement.

## THERMODYNAMIQUE ET ENTROPIE.

**5.** Avant d'en finir avec la question de l'équipartition de l'énergie, il est nécessaire d'indiquer une conception nouvelle, introduite par Boltzmann.

---

(1) *Voir* § 6.

Soient, comme précédemment, $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$ les coordonnées; imaginons un espace à $n$ dimensions ayant $\theta_1, \ldots, \theta_n$ pour coordonnées orthogonales. L'énergie totale W du système, dans une configuration quelconque, est une fonction de $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$, mais nous supposerons qu'on peut lui donner la forme particulière

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + \ldots,$$

où $W_1, W_2, \ldots$ sont des fonctions des $\theta$, mais de telle manière que chacune contienne un groupe particulier de coordonnées; par exemple, $W_1$ peut être fonction de $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_p$, $W_2$ de $\theta_{p+1}, \theta_{p+2}, \ldots, \theta_{p+q}$, $W_3$ de $\theta_{p+q+1}, \ldots$, et ainsi de suite.

Le volume qui, dans l'espace généralisé, est tel que

$W_1$ est compris entre $W_1$ et $W_1 + dW_1$,
$W_2$ est compris entre $W_2$ et $W_2 + dW_2$

et ainsi de suite, est évidemment de la forme

$$f_1(W_1) f_2(W_2) f_3(W_3) \ldots dW_1\, dW_2\, dW_3 \ldots \tag{8}$$

ou $P dW_1 dW_2 dW_3, \ldots$, où

$$P = f_1(W_1) f_2(W_2) f_3(W_3) \ldots. \tag{9}$$

Pour une énergie totale donnée W, nous aurons diverses répartitions possibles, obtenues en assignant divers systèmes de valeurs à $W_1, W_2, W_3, \ldots$ soumis à la seule condition

$$W_1 + W_2 + W_3 + \ldots = W, \quad \ldots. \tag{10}$$

Ces diverses répartitions de l'énergie donneront diverses valeurs à P dans la formule (9) et parmi ces valeurs, une doit être maximum. La distribution pour laquelle P est un maximum possède la propriété de correspondre à une plus grande partie de l'espace généralisé que toute autre distribution. Si donc, comme nous le supposons (*voir* § 4), la totalité de l'espace généralisé, à l'exception de portions négligeables, correspond à une distribution particulière de l'énergie, celle-ci doit correspondre au maximum de P.

Par différentiation des équations (9) et (10), il vient :

$$\frac{\partial \log P}{\partial W_1} dW_1 + \frac{\partial \log P}{\partial W_2} dW_2 + \ldots = d(\log P),$$
$$dW_1 + dW_2 + \ldots = dW.$$

La distribution qui correspond au maximum de P sous la condition que W ait une valeur déterminée est donnée par

$$\frac{\partial \log P}{\partial W_1} = \frac{\partial \log P}{\partial W_2} = \dots \tag{11}$$

6. Supposons maintenant que $W_1$ ait la forme particulière introduite au paragraphe 3 :

$$W_1 = 0_1^2 + 0_2^2 + \dots + 0_p^2.$$

Le volume de la partie de l'espace généralisé pour laquelle $W_1$ est compris entre $W_1$ et $W_1 + dW_1$ est facilement trouvé égal à

$$\frac{1}{2} p \frac{\pi^{\frac{p}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{p}{2}\right)} W_1^{\frac{p}{2}-1} dW_1 \int\int\int \dots d0_{p+1}\, d0_{p+2} \dots.$$

D'après la formule (8), cette portion d'espace a aussi la valeur

$$f(W_1)\, dW_1 \int\int\int \dots d0_{p+1}\, d0_{p+2} \dots,$$

d'où, par comparaison,

$$f(W_1) = \frac{1}{2} p \frac{\pi^{\frac{p}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{p}{2}\right)} W_1^{\frac{p}{2}-1}. \tag{12}$$

Il en résulte que

$$\frac{\partial \log P}{\partial W_1} = \frac{\partial}{\partial W_1} \log f(W_1) = \frac{\frac{p}{2} - 1}{W_1} = \frac{p}{2 W_1}, \tag{13}$$

pour $p$ très grand.

Dans l'hypothèse particulière où $W_1$ est l'énergie de N molécules d'un gaz monoatomique à la température T, on a $p = 3N$ et $W_1 = \frac{3}{2} NRT$ où R est la constante des gaz pour une seule molécule, de sorte que

$$\frac{p}{2 W_1} = \frac{1}{RT},$$

et ceci doit représenter la valeur de chacun des membres de (11). En posant

$$S = R \log P,$$

il vient

$$\frac{\partial S}{\partial W_1} = \frac{1}{T}, \qquad \frac{\partial S}{\partial W_2} = \frac{1}{T}, \qquad \ldots. \tag{14}$$

Comme l'a montré Boltzmann, il résulte de là que S doit être identifiée avec l'entropie, et les équations (14) expriment le second principe de la Thermodynamique.

L'analyse précédente obtient donc ce second principe comme une conséquence des principes dynamiques au lieu d'en faire une loi empirique.

L'entropie S vient d'être trouvée égale à $R \log P$, et P peut être considéré, d'après Boltzmann, comme la probabilité pour qu'une configuration du système, choisie au hasard dans l'espace généralisé, corresponde à la distribution d'énergie $W_1, W_2, \ldots$. La distribution qui rend P maximum apparaît maintenant comme étant simplement la distribution d'entropie maximum. En calculant P au moyen de l'équation (12), on trouve aisément que cette distribution est non seulement la plus probable pour une configuration choisie au hasard, mais encore qu'elle est infiniment plus probable que toute autre répartition, ou même que toutes les autres répartitions prises ensemble. Par suite, l'hypothèse faite au paragraphe 4, que la totalité de l'espace généralisé, exception faite de portions négligeables, doit correspondre à une même distribution d'énergie, doit aussi être considérée comme justifiée à partir des principes de la Dynamique. On doit la considérer comme démontrée et non plus comme introduite simplement pour des raisons empiriques.

7. Supposons maintenant que $W_2$ soit de la forme

$$W_2 = 0_{p+1}^2 + 0_{p+2}^2 + \ldots + 0_{p+q}^2;$$

on déduit de (13) et (14)

$$\frac{q}{2W_2} = \frac{\partial \log P}{\partial W_2} = \frac{1}{R}\frac{\partial S}{\partial W_2} = \frac{1}{RT},$$

de sorte que $W_2 = \frac{1}{2} qRT$. Si les $q$ termes carrés dans $W_2$ correspondent à N particules dont chacune fournit $s$ termes, et si E est l'énergie moyenne de chaque particule, on a $W_2 = NE$,

$q = Ns$ et la relation devient

$$E = \frac{1}{2} sRT, \tag{15}$$

qui nous ramène encore à l'équation (3).

La répartition de l'énergie peut ainsi être étudiée de deux manières différentes qui conduisent finalement toutes deux au même résultat. La seconde méthode (Boltzmann) montre que dans l'état d'entropie maximum on doit avoir l'équipartition absolue de l'énergie; la première méthode (Maxwell) nous a montré comment cet état final théorique peut être impossible à atteindre dans un système qui n'est pas parfaitement conservatif pour l'énergie.

## TERMES EFFICACES ET NON EFFICACES.

### *Gaz.*

8. La durée du libre parcours dans un gaz, sous les conditions normales, est de l'ordre $10^{-10}$ seconde. Puisque l'énergie totale du gaz reste sensiblement constante pendant des périodes longues par rapport à cette durée, il est clair que les coordonnées qui varient d'une partie importante de leur valeur à chaque collision doivent correspondre à des termes efficaces dans l'expression de l'énergie. Telles sont les coordonnées qui représentent les mouvements de translation des molécules d'un gaz, et celles qui représentent le mouvement de rotation, excepté pour la rotation autour d'un axe de révolution (s'il en existe) de la forme extérieure des molécules. Le mouvement de translation fournit 3 unités dans $s$; la rotation en fournit 0, 2 ou 3 suivant la forme de la molécule, mais jamais 1. Ainsi la théorie de Maxwell-Boltzmann est confirmée d'une manière remarquable par les valeurs expérimentales des chaleurs spécifiques des gaz.

Les vibrations internes des molécules d'un gaz qui sont mises en évidence par les raies du spectre visible ont été considérées comme constituant une difficulté pour la théorie. On peut montrer, cependant, que ces vibrations ne correspondent qu'à des termes non efficaces dans l'expression de l'énergie, car le temps nécessaire pour que ces vibrations s'établissent de manière appréciable par

suite des collisions entre molécules se mesure probablement par siècles au moins (1). Les choses ne sont pas aussi simples pour les vibrations de fréquence moindre qui correspondent aux bandes d'absorption dans l'infra-rouge, et il est peu probable que le cas de ces vibrations puisse être traité par la théorie de Maxwell-Boltzmann sous sa forme actuelle.

*Solides.*

9. L'étude de l'énergie des solides est plus difficile. Nous ne pouvons pas affirmer *a priori* que le mouvement de translation des atomes correspond à des termes efficaces dans l'énergie; mais s'il en est ainsi, leur nombre doit être 6 pour chaque atome, 3 pour l'énergie cinétique et 3 pour l'énergie potentielle. Si ces termes sont bien efficaces, on doit presque certainement leur en ajouter 6 autres (3 cinétiques et 3 potentiels) pour la rotation de l'atome, car les atomes sont aisément mis en rotation quand on fait tourner un solide dans son ensemble, et ceci montre que leur rotation est produite rapidement par les actions qu'exercent les atomes voisins. Ceci donnerait pour $s$ un total égal à 12, trop grand pour être d'accord avec l'expérience.

Le mouvement des électrons libres dans un solide doit certainement correspondre à des termes efficaces de l'énergie du solide, car leurs vitesses sont fortement changées à chaque collision. L'énergie de ces électrons a été directement mesurée par Richardson et Brown (2) et a été trouvée égale à celle de la molécule d'un gaz monoatomique ($s = 3$). S'il y a $q$ électrons libres pour chaque atome d'un solide, ces électrons à eux seuls doivent apporter la contribution $3q$ à la valeur de $s$.

L'expérience montre que $s$ est sensiblement égal à 6, de sorte que $q$ ne peut en aucun cas être supérieur à 2. Les meilleures déterminations de $q$ donnent des valeurs qui sont souvent remarquablement voisines de 2 et qui, si elles s'en écartent, sont en général au-dessus plutôt qu'au-dessous de cette valeur (3).

(1) *Phil. Mag.*, août 1903, p. 279.

(2) *Phil. Mag.*, t. XVI, p. 353.

(3) *Voir* J.-W. Nicholson, *Phil. Mag.*, août 1911, p. 245, où l'on trouve l'indication d'autres travaux.

Il semble naturel et simple de supposer que la valeur totale de $s$ ($s = 6$) provient entièrement de la contribution $3q$ due aux électrons libres, $q$ étant égal à 2. Ceci exigerait que les mouvements de translation et de rotation des atomes correspondent à des termes non efficaces de l'énergie, hypothèse qui s'accorderait bien avec ce qu'on peut savoir sur les mouvements internes des solides.

On pourrait aussi, incidemment, déduire de ce qui précède la conséquence suivante : on doit s'attendre à ce que le nombre des électrons libres diminue à mesure que la température s'abaisse, de sorte qu'il n'y en a probablement plus au zéro absolu. Le nombre $q$ doit aussi varier avec la température, partant de zéro pour $T = 0$ et augmentant asymptotiquement vers $q = 2$. Cette hypothèse aurait pour conséquence que la chaleur spécifique des solides s'annulerait au zéro de température, conformément aux résultats obtenus par Nernst et ses collaborateurs. Malgré cette concordance générale avec les faits représentés par la formule de Nernst et Lindemann, il est probable que l'hypothèse actuelle ne donnerait rien de comparable à l'accord quantitatif obtenu par cette formule. De plus, l'absence d'électrons libres au zéro absolu serait difficile à concilier avec les conductibilités énormes indiquées pour cette température par les expériences de Kamerlingh Onnes, Dewar, etc.

## L'ÉTHER ET LE RAYONNEMENT.

10. Le théorème d'équipartition prend un aspect différent quand on essaie de l'appliquer aux degrés de liberté d'un milieu continu ; il en est ainsi lorsqu'il s'agit de l'énergie de l'éther.

L'énergie d'un milieu continu qui peut être le siège de vibrations de faible amplitude s'exprime par une somme de carrés, à raison de deux termes pour chaque mode indépendant de vibration du milieu. Toute vibration libre a une période déterminée et correspond, si le milieu est homogène, à une longueur d'onde définie. L'énergie d'une perturbation quelconque peut être décomposée en parties correspondantes à des séries d'ondes ou d'oscillations de diverses longueurs d'onde.

De simples considérations de dimensions montrent que le nombre de vibrations libres de longueurs d'onde comprises entre

$\lambda$ et $\lambda + d\lambda$, dans un milieu quelconque, doit être de la forme

$$c\lambda^{-5}\,d\lambda, \tag{16}$$

par unité de volume, $c$ étant une constante. Le calcul exact montre que $c$ est égal à $8\pi$ pour l'éther; pour un milieu gazeux transmettant des ondes sonores, la valeur de $c$ est égale à $4\pi$. Chaque vibration libre correspond à deux termes dans l'expression de l'énergie, et dans l'état d'entropie maximum l'ensemble de ces deux termes représente une quantité d'énergie égale en moyenne à RT. La quantité totale d'énergie par unité de volume, dans l'état d'équilibre thermodynamique avec la matière doit être, à la température T,

$$c\int \mathrm{RT}\lambda^{-5}\,d\lambda. \tag{17}$$

On voit facilement, sur la représentation graphique de cette intégrale, que l'énergie se concentre sur les vibrations de longueur d'onde infiniment petite. Ou bien, si les vibrations de longueur d'onde infiniment petite ne peuvent pas exister à cause d'une structure du milieu, la majeure partie de l'énergie se concentre dans les radiations de courte longueur d'onde. Le théorème d'équipartition se réduit ainsi à une expression mathématique pour la tendance générale de l'énergie d'un milieu continu à se dégrader sous forme de perturbations irrégulières.

Cette signification particulière du théorème peut être illustrée par la considération de l'énergie des ondes sonores dans un récipient clos contenant de l'air. Supposons les parois complètement imperméables à l'énergie, de manière que l'air forme un système conservatif, et admettons qu'initialement un système quelconque d'ondes sonores ait été créé dans le récipient, celui-ci étant ensuite fermé et abandonné à lui-même. Les ondes seront, dans le langage de l'ancienne Physique, dissipées graduellement par la viscosité du milieu, jusqu'à ce que l'énergie soit transformée en chaleur distribuée uniformément dans l'intérieur du récipient. Dans le langage de la Physique moléculaire, nous pouvons dire que la régularité du mouvement d'ensemble de l'air est troublée par les collisions entre molécules et se trouve finalement dégradée dans le mouvement thermique irrégulier. L'état final, de quelque manière que nous le supposions atteint, est tel que les molécules se meuvent avec des

vitesses distribuées au hasard, conformément à la loi de Maxwell.

Ce mouvement irrégulier peut être, comme tout autre, décomposé au moyen de l'analyse de Fourier, en une série de trains d'ondes réguliers. En effectuant les calculs, on trouve (¹) que l'énergie du mouvement désordonné, décomposée en énergies de trains d'ondes, a par unité de volume une valeur

$$4\pi \int \mathrm{R}\mathrm{T}\lambda^{-4}\, d\lambda,$$

au moins tant que la longueur d'onde reste supérieure aux distances moléculaires. Ceci reproduit exactement la distribution d'énergie exigée par le théorème d'équipartition (17); les deux manières de l'obtenir se complètent et s'éclairent mutuellement.

De la même manière, si le théorème d'équipartition était applicable à l'éther, nous prévoirions un état final dans lequel l'énergie par unité de volume dans l'éther serait

$$8\pi \int \mathrm{R}\mathrm{T}\lambda^{-4}\, d\lambda. \tag{18}$$

On peut dire que c'est là la distribution d'énergie qui donne la valeur complète $s = 2$ pour chaque vibration, quelle que puisse être sa longueur d'onde.

La distribution précédente est, en fait, celle qui a été observée expérimentalement pour les grandes longueurs d'onde, mais elle cesse d'être exacte pour les courtes longueurs d'onde. En passant des unes aux autres, la valeur de $s$ diminue progressivement depuis 2, valeur qui correspond aux termes efficaces, jusqu'à zéro, valeur correspondante aux termes non efficaces. Nous verrons facilement, en considérant l'ordre de grandeur des temps qui interviennent, que nous devons *a priori* prévoir des termes efficaces pour les très grandes longueurs d'onde et des termes non efficaces pour les très courtes; pour les ondes intermédiaires seules, il est nécessaire d'examiner les choses plus en détail.

Le fait que les valeurs de $s$ varient de manière continue depuis zéro jusqu'à 2 montre que, en toute rigueur, le théorème d'équipartition ne peut pas du tout s'appliquer ici : les termes

(¹) *Phil., Mag.*, t. XVII, p. 246.

carrés ne se partagent pas en deux classes opposées, comme on l'a admis au paragraphe 4. Il serait intéressant, non pas tant d'expliquer pourquoi le théorème d'équipartition ne s'applique pas, que de trouver une forme plus générale du théorème qui comprenne aussi le cas actuel, laissé complètement de côté par la théorie classique de Maxwell et de Boltzmann, et dans lequel il y a une transition continue entre les termes efficaces et non efficaces.

11. Le sujet est tel qu'une analyse exacte complique plus qu'elle n'éclaire la véritable difficulté. Une analogie hydrostatique représentera les choses peut-être plus clairement qu'une discussion mathématique approfondie.

Représentons les diverses capacités d'un système dynamique pour l'énergie par une série de réservoirs reliés entre eux par des tuyaux. La surface de chaque réservoir sera supposée proportionnelle au nombre total de termes carrés dans la partie correspondante de l'énergie du système et la hauteur de l'eau représentera la valeur moyenne de $\theta^2$ pour ces mêmes termes, de sorte que la quantité d'eau contenue dans un réservoir représente l'énergie totale de la partie correspondante du système.

Si le système est absolument conservatif, le théorème d'équipartition affirme que, après un temps suffisant, l'eau prendra la même hauteur dans tous les réservoirs. La seule exception correspond à l'absence de communication entre un ou plusieurs réservoirs et les autres, de sorte que la *continuité de trajectoire* de Maxwell n'est pas satisfaite.

Une faible dissipation d'énergie sera représentée par des fuites dans certains réservoirs. La section des tuyaux qui réunissent les réservoirs prend maintenant de l'importance. Quelques réservoirs peuvent communiquer assez largement pour que l'égalité de niveau s'établisse entre eux avant que les fuites aient produit aucun effet appréciable; à ces réservoirs correspondent les termes efficaces. D'autres peuvent communiquer avec le système principal des réservoirs par des tubes capillaires; ils correspondent aux coordonnées non efficaces. Dans les applications physiques, les fuites de ces derniers réservoirs sont, en général, beaucoup plus rapides que la vitesse d'arrivée de l'eau, de sorte que l'eau y gardera un niveau uniformément nul.

On peut imaginer des réservoirs ayant des caractères intermédiaires entre les précédents, et qui correspondront à des coordonnées qui ne sont ni complètement efficaces, ni complètement inefficaces. Aucun théorème simple ne nous permet de déterminer le niveau de l'eau dans ces réservoirs : il est défini par la condition que la vitesse d'arrivée de l'eau dans chaque réservoir soit égale au débit de sortie, et cette condition fait intervenir les débits à travers tous les tuyaux de connection. Dans le résultat final, l'eau peut avoir dans un tel réservoir une hauteur quelconque intermédiaire entre zéro et celle qui correspond aux coordonnées complètement efficaces.

La comparaison qui vient d'être faite montre dans quelle direction il serait possible de généraliser la théorie de Maxwell-Boltzmann ; mais avant d'entrer dans cette voie, il est nécesssaire d'introduire une hypothèse pour préciser le mécanisme des échanges d'énergie entre la matière et l'éther. La seule hypothèse qui ait conduit jusqu'ici à des résultats est celle qui attribue l'émission et l'absorption du rayonnement à des électrons libres en mouvement à travers les interstices de la matière solide.

Si la distribution d'énergie dans le rayonnement correspondant à l'équilibre entre l'émission et l'absorption est donnée par $\int E_\lambda d\lambda$, la vitesse d'absorption de l'énergie par le mouvement des électrons libres est

$$\int 4\pi c_\lambda E_\lambda d\lambda,$$

par unité de temps et par unité de volume ; $c_\lambda$ est la conductivité du milieu pour des perturbations de fréquence $\frac{V}{\lambda}$. Il y a certainement aussi absorption par les électrons liés, mais la présence de ceux-ci en plus ou moins grand nombre ne doit pas modifier la distribution d'équilibre, qui est la même pour tous les corps et que nous obtenons ici en considérant une substance contenant seulement des électrons libres.

Supposons que le rayonnement émis par les électrons libres par unité de volume et par unité de temps, analysé par application du théorème de Fourier, se présente sous la forme

$$\int Q_\lambda d\lambda.$$

L'état permanent, déterminé par la condition que l'émission compense l'absorption, est donné par

$$E_\lambda = \frac{Q_\lambda}{4\pi c_\lambda}. \tag{19}$$

Si nous supposons que les chocs subis par les électrons sont instantanés, ce qui correspond à l'émission d'une grande quantité d'énergie rayonnante de courte longueur d'onde, on peut montrer que (1)

$$Q_\lambda = 32\pi^2 RT\lambda^{-4}c, \tag{20}$$

d'où

$$E_\lambda = 8\pi RT\lambda^{-4}. \tag{21}$$

C'est précisément la valeur à laquelle le théorème d'équipartition conduit pour $E_\lambda$ [formule (18)]. En fait, les hypothèses sur lesquelles sont basés les calculs précédents impliquent que chaque mode de vibration de l'éther correspond à deux termes carrés efficaces dans l'énergie, de sorte que l'équation (21) en résulte nécessairement.

Si, comme cela doit se passer dans la réalité, on suppose que les chocs ne sont pas instantanés et que, par suite, la quantité d'énergie rayonnante libre de courte longueur d'onde dans l'éther est négligeable, on trouve que la valeur de $Q_\lambda$ donnée par (20) doit être multipliée par un facteur de la forme $f\left(\frac{c}{\lambda}\right)$ où $c$ est tel que $\frac{c}{2\pi V}$ est de l'ordre de la durée du choc, V représentant la vitesse de la lumière. Si les collisions sont toutes de même durée, on peut montrer que, pour $\lambda$ très petit, ce facteur tend vers zéro comme $e^{-\frac{c}{\lambda}}$ (2). Au lieu de la formule (21), nous obtenons

$$E_\lambda\, d\lambda = 8\pi RT\lambda^{-4} f\left(\frac{c}{\lambda}\right) d\lambda. \tag{22}$$

En faisant l'hypothèse particulière que le mouvement de chaque

(1) H.-A. Lorentz, *Theory of Electrons*, p. 272. — J.-H. Jeans, *Phil. Mag.*, juin et août 1909. — H.-A. Wilson, *Phil. Mag.*, t. XX, 1910, p. 835.
(2) J.-H. Jeans, *Dynamical Theory of Gases*, p. 303.

électron consiste dans une succession de chocs et de libres parcours rectilignes, et que tous les électrons se meuvent avec la même vitesse, Sir J.-J. Thomson (1) a obtenu la formule

$$E_\lambda d\lambda = 8\pi RT\lambda^{-4} e^{-\frac{c}{\lambda}} d\lambda. \tag{23}$$

qui est, naturellement, un cas particulier du type général de la formule (22). On peut remarquer aussi que la formule de Planck, considérée comme traduisant les faits expérimentaux relatifs au rayonnement, rentre aussi dans le type général (22).

Il s'introduit cependant des difficultés :

1° Pour que la formule (22) soit d'accord avec la loi de Wien, il est nécessaire que la valeur de $c$ et, par suite, la durée d'un choc soit exactement proportionnelle à $\frac{1}{T}$, condition qu'il n'est pas facile de concilier avec une conception raisonnable du mouvement des électrons libres;

2° La valeur numérique de $c$ peut être déterminée par comparaison de la formule (22) avec la loi de Planck. On trouve ainsi qu'à la température ordinaire, la durée d'un choc devrait être de l'ordre $10^{-11}$ seconde, c'est-à-dire beaucoup trop grande pour concorder avec ce que nous savons sur les dimensions moléculaires;

3° La valeur de $c$ et la durée du choc devraient être exactement les mêmes pour toutes les substances, ce qu'il est presque impossible d'imaginer;

4° Les expériences de Richardson et Brown montrent que les vitesses des électrons libres sont distribuées suivant la loi de Maxwell, de sorte que les valeurs de $c$ doivent être différentes pour les divers chocs et, en intégrant pour toutes les vitesses, on obtient pour $f\left(\frac{c}{\lambda}\right)$ une forme limite qui varie non pas comme $e^{-\frac{c}{\lambda}}$ mais comme $e^{-\sqrt{\frac{c}{\lambda}}}$, résultat contraire à l'observation.

Il ne semble donc pas douteux qu'aucune extension de la théorie de Maxwell-Boltzmann dans le sens qui vient d'être indiqué ne

(1) *Phil. Mag.*, t. XIV, p. 225.

pourra rendre compte des phénomènes de rayonnement. Le développement de cette théorie ne deviendra possible que lorsqu'on aura imaginé quelque autre mécanisme pour la radiation. Mais il est peu probable que la théorie classique de Boltzmann et de Maxwell, combinée avec une hypothèse quelconque sur le mécanisme de radiation dans laquelle les équations canoniques seraient conservées, puisse jamais conduire à des formules représentant aussi bien les faits que celles de Planck, Nernst et Einstein.

## APPENDICE.

### DÉMONSTRATIONS DU THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION.

Le théorème d'équipartition, sous sa forme la plus simple, semble avoir été découvert, quoique sans démonstration précise, par Waterston. Dans un Mémoire présenté à la Société Royale de Londres en 1845, il énonça le théorème sous la forme suivante :

*Dans les mélanges, la vitesse moléculaire quadratique est inversement proportionnelle à la masse spécifique de la molécule.* Ceci est la loi d'équilibre de la force vive.

Les démonstrations d'un grand nombre des théorèmes énoncés dans le Mémoire étaient inexactes, de sorte que celui-ci ne fut pas publié, mais déposé dans les archives de la Société. En 1892, il fut publié dans les *Philosophical Transactions* en raison de l'intérêt historique acquis par lui comme énonçant pour la première fois beaucoup des théorèmes de la théorie cinétique des gaz. Dans une Note relative à ce que Waterston appelle *la loi d'équilibre de la force vive*, Lord Rayleigh remarque : « Ceci est le premier énoncé d'un théorème très important. La démonstration, cependant, est à peine défendable ».

Dans l'intervalle, les travaux de Clausius (1) avaient montré la nécessité d'une étude de la distribution de l'énergie dans les gaz,

(1) *Ueber die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen* (*Pogg. Ann.*, t. C, p. 353) et Mémoires ultérieurs.

et Maxwell retrouva le théorème dans un Mémoire lu devant la British Association en 1859. Il donne l'énoncé suivant :

*Deux systèmes de molécules sont en mouvement dans un même récipient : montrer que la force vive moyenne d'une particule deviendra la même pour les deux systèmes* (1).

La démonstration de Maxwell n'est pas correcte; elle repose sur l'hypothèse non justifiée que la distribution d'une composante de la vitesse $u$ entre les molécules est indépendante de la distribution des autres composantes $v$, $w$.

Boltzmann a publié un Mémoire sur ce sujet, en 1861, qu'on retrouve sous une forme plus complète et plus moderne dans ses *Vorlesungen über Gastheorie* (2). Il étudie la distribution des diverses sortes d'énergie dans un système de molécules en mouvement. Cette démonstration de Boltzmann a été l'objet de beaucoup de discussions et de critiques à cause de l'hypothèse, essentielle pour la démonstration, que la distribution des molécules est ce que Boltzmann appelle *ungeordnet*. Nous n'avons pas ici la place de la discuter (3), mais je crois exact de dire que cette hypothèse ainsi que celle faite primitivement par Maxwell sont vraies et peuvent être démontrées telles, mais qu'il est plus facile de démontrer *ab initio* tout le théorème que de justifier l'une ou l'autre d'entre elles.

Maxwell publia en 1879 (4) un exposé très général et très complet de cette question, en étudiant la distribution de l'énergie entre toutes les coordonnées d'un système dynamique, sans introduction des molécules en mouvement admises par ses devanciers.

Toutes les difficultés qui concernent cette question ressortirent du théorème énoncé par Maxwell. Il vit lui-même clairement celles qui s'introduisaient dès qu'on appliquait le théorème au système de l'éther et de la matière. Lord Kelvin vit ces difficultés si clai-

---

(1) *Illustrations of the dynamical Theory of Gases* (*Phil. Mag.*, janvier et juillet 1860). — MAXWELL, *Scientific Papers*, t. I, p. 377.

(2) Tome II, Chap. III et IV.

(3) On trouvera cette discussion dans *The dynamical Theory of Gases*, Chap. IV et V, de JEANS.

(4) MAXWELL, *Collected Works*, t. II, p. 713.

rement qu'il demeura toujours un adversaire convaincu, non seulement des applications, mais du théorème lui-même.

La supposition que l'état d'équipartition de l'énergie pourrait être un état final, atteint seulement au bout d'un temps très long, a été introduite, je crois, par Boltzmann pour la première fois.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. JEANS.

M. Lorentz insiste de nouveau sur le cas d'une plaque d'argent enfermée dans une enceinte parfaitement réfléchissante, et remplie de rayonnement noir, en se bornant à la lumière jaune et à la température de 0° C. On est d'accord sur ce point que, d'après les théories classiques, l'état indiqué par la formule de Rayleigh, s'il existait, serait un état d'équilibre. La densité de l'énergie dans cet état serait à peu près la cinquième partie de ce qu'elle est à la température de 1200° C., donc au moins la cinquième partie du rayonnement noir J qu'on observe à cette dernière température. Or, comme l'équilibre résulte de ce que l'émission et l'absorption de la plaque d'argent se balancent, il faut que l'émission de la plaque soit égale à $\frac{1}{5}$ J, multiplié par le coefficient d'absorption A de la plaque. Mais $A = \frac{1}{10}$, donc il faudrait que l'émission de l'argent eût la valeur $\frac{1}{50}$ J, et la plaque devrait être visible dans l'obscurité, si l'on admet que l'émission est toujours la même à une température déterminée, que des rayons tombent ou non sur la plaque. Si M. Jeans trouve une émission beaucoup plus faible, cela doit tenir à ce qu'il n'a pas imaginé le vrai mécanisme.

M. Jeans. — Il n'est pas possible de supposer que l'émission soit indépendante de la distribution de l'énergie dans l'éther. Dans la théorie actuelle, l'émission par électron est $\frac{2e^2\dot{v}^2}{3V^3}$. La force électrique sur l'électron peut être regardée comme composée de $E_1$ provenant des forces électrostatiques exercées par la matière sur l'électron en mouvement et de $E_2$ due à la radiation.

Nous avons

$$m\dot{v} = e(E_1 + E_2),$$

de sorte que

$$\frac{2e^2\dot{v}^2}{3V^3} = \frac{2e^2}{3V^3m^2}(E_1^2 + E_2^2),$$

en négligeant un terme $2E_1E_2$ qui disparaît dans la moyenne

étendue à tous les électrons. Lorsque la radiation de l'éther correspond à la formule de Rayleigh, $E_2^2$ étant $4\pi$ fois l'énergie radiante par unité de volume est infinie. Mais si nous supposons que l'énergie des petites longueurs d'onde s'est échappée jusqu'à ce que l'énergie de l'éther ait pris la valeur correspondant à l'observation, on peut négliger $E_2^2$ devant $E_1^2$. En prenant

$$\frac{2e^2\dot{v}^2}{3V^3} = \frac{2e^4E_1^2}{3V^3m^2},$$

nous obtenons les formules du paragraphe 11 de mon Rapport.

M. Rutherford. — Il semble qu'on puisse diviser l'atome en deux parties, une partie extérieure et une partie intérieure; peut-être est-ce dans cette dernière que s'introduisent les coordonnées de la dernière classe de M. Jeans.

M. Langevin. — Il serait nécessaire d'expliquer pourquoi les écarts entre l'état final et l'état normal sont les mêmes quelle que soit la matière présente dans l'enceinte.

M. Jeans. — Oui, c'est une des difficultés presque insurmontables auxquelles on se heurte dès qu'on s'écarte de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. Ainsi que je l'ai dit dans mon Rapport (§ 11), cette difficulté semble être fatale à l'hypothèse particulière qui considère la radiation comme due aux accélérations des électrons pendant les chocs.

Il est peut-être permis d'espérer, de manière générale, que les conditions de l'état final de pseudo-équilibre puissent s'exprimer au moyen de constantes communes à toute espèce de matière, comme $e$, $m$, $c$, $k$, en dehors des éléments caractéristiques de la substance particulière considérée.

Il est utile de remarquer que si la loi de l'état final doit dépendre seulement des constantes qui viennent d'être indiquées et des variables $\nu$ et T, il résulte des dimensions physiques de ces quantités que la loi de radiation doit être nécessairement de la forme

$$C\lambda^{-5} f\left(\frac{h\nu}{kT}\right) d\lambda,$$

où C est une constante et $h$ un multiple de $\frac{e^2}{V}$, c'est-à-dire une quantité ayant les mêmes dimensions qu'une action (¹).

On doit admettre, toutefois, que l'espoir est bien faible de trouver dans cette direction une solution de la difficulté.

M. Lindemann. — 1° Si, dans le cas de l'équilibre stable, toute l'énergie se trouve dans l'éther sans qu'il y en ait dans la matière, comment peut-on expliquer le fait que la matière puisse être échauffée par une radiation?

2° Le professeur Jeans suggère que les chaleurs spécifiques peuvent être dues aux électrons libres. Il semble difficile de mettre cela en accord avec le fait que des métalloïdes, tels que le soufre, l'iode, etc. et des sels, tels que KCl, AgCl ont des chaleurs spécifiques du même ordre que celles des métaux à des températures correspondantes.

M. Jeans. — 1° La théorie que l'auteur a tenté de développer n'exclut en aucune façon l'absorption de l'énergie radiante par la matière, et ne semble pas être incompatible avec une élévation de température de la matière.

En fait, la théorie est entièrement fondée sur la Dynamique classique d'après laquelle un électron placé dans un rayon de lumière absorbe l'énergie du rayon. Cette énergie absorbée apparaît d'abord comme énergie cinétique de l'électron et ultérieurement comme chaleur.

2° Ceci paraît certainement être une objection de nature à rendre moins probable la théorie suggérée par l'auteur, mais l'auteur voudrait insister encore pour dire qu'il ne tient à défendre ni cette théorie en particulier, ni aucune autre; il a simplement essayé d'examiner si l'on ne pourrait pas baser une théorie consistante sur les idées de Maxwell et de Boltzmann.

M. Wien. — 1° Autant que je le vois d'après votre formule, le rayonnement n'est pas en équilibre. Mais la loi de Kirchoff exige pour les rayons visibles une grande rapidité de mise en équilibre. Cette loi ne serait donc pas vraie dans votre théorie; elle est

(¹) *Voir* à ce sujet la discussion du Rapport de M. Planck.

cependant une conséquence du second principe de la Thermodynamique et elle a pour conséquence un état stationnaire du rayonnement.

2° Je voudrais vous demander comment votre assertion du paragraphe 14 que, à basse température, les électrons libres disparaissent peut être mise en accord avec les observations de M. Kamerlingh Onnes, qui montrent qu'à très basse température la conductibilité du mercure devient extrêmement grande.

M. Jeans. — 1° Je crois que la loi de Kirchhoff peut être démontrée par des considérations purement électromagnétiques, sans se préoccuper de savoir s'il y a ou non équilibre thermodynamique (1).

2° Je reconnais la difficulté. Mais bien que, d'après cette conception, le nombre des électrons décroisse aux basses températures, il faut se souvenir que le pouvoir conducteur de chacun d'eux augmentera. La conductibilité de la substance est ainsi proportionnelle au produit de deux quantités, dont l'une décroît et l'autre croît vers les basses températures, de sorte qu'on ne peut pas dire *a priori* dans quel sens se produira la variation.

M. Poincaré. — Il est clair qu'en donnant des dimensions convenables aux tuyaux de communication entre ses réservoirs et des valeurs convenables aux fuites, M. Jeans pourra rendre compte de n'importe quelle constatation expérimentale. Mais ce n'est pas là le rôle des théories physiques. Elles ne doivent pas introduire autant de constantes arbitraires qu'il y a de phénomènes à expliquer; elles doivent établir une connexion entre les divers faits expérimentaux et surtout permettre la prévision.

---

(1) *Phil. Mag.*, 2e série, t. XVII, 1909, p. 781.

# VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

DE

# LA FORMULE DE PLANCK

POUR

## LE RAYONNEMENT DU CORPS NOIR;

PAR M. E. WARBURG.

1. Les recherches de MM. Lummer et Pringsheim (1899-1900) (1) ont montré que la formule proposée par M. W. Wien (2) en 1896 ne s'appliquait que pour les valeurs de $\lambda T$ inférieures à environ 3000, $\lambda$ étant mesurée en microns. MM. Rubens et Kurlbaum réussirent en 1900 (3) à prolonger les mesures jusqu'à des valeurs de $\lambda T$ plus grandes que celles où MM. Lummer et Pringsheim s'étaient arrêtés et trouvèrent, par suite, un désaccord encore plus grand avec la formule de Wien. Ces faits conduisirent M. Planck à donner sa nouvelle loi de distribution de l'énergie dans le spectre (1900) (4). M. Rubens s'occupera dans son Rapport des recherches relatives aux grandes valeurs de $\lambda T$ et je me limiterai au domaine qui est bien représenté par la formule de Wien.

2. Remarquons tout d'abord que c'est ce domaine qui présente la plus grande importance au point de vue de la théorie des *quanta*

(1) *Verh. deutsch. phys. Ges.*, 1899, p. 215 et 1900, p. 163.
(2) *Wied Ann.*, t. LVIII, 1896, p. 662.
(3) *Ann. der Phys.*, 4e série, t. IV, 1901, p. 649.
(4) *Verh. deutsch. phys. Ges.*, 1900, p. 202-237; *Ann. der Phys.*, 4e série, t. IV, 1901, p. 553.

car le quotient $\frac{c}{\lambda T}$ qui intervient dans la formule de Planck (1)

$$E_\lambda = \frac{C}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1},$$

n'est autre chose que la grandeur

$$\frac{\beta\nu}{T} = \varphi,$$

qui figure dans la formule d'Einstein pour la chaleur atomique et qui est égale au quotient du quantum d'énergie $h\nu$ par les $\frac{2}{3}$ de l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule gazeuse à la température T.

Plus $\varphi$ est grand et, par conséquent, plus $\lambda T$ est petit, plus sont grands les écarts entre la théorie des *quanta* et la théorie de l'équipartition. Les recherches de M. Nernst sur les chaleurs atomiques aux basses températures correspondent aux cas des grandes valeurs de $\varphi$. La vérification de la théorie des quanta par la formule du rayonnement a l'avantage qu'aucun doute n'y peut exister sur la valeur de la fréquence $\nu$.

3. La vérification de la loi du rayonnement de Planck s'obtient en cherchant si la constante $c$ déterminée par le rapport entre deux intensités $E_{\lambda,T}$ et $E_{\lambda',T'}$ se montre effectivement indépendante de $\lambda$ et T. Dans ce but, on laisse soit $\lambda$, soit T constant et l'on obtient ainsi les deux méthodes des isochromes et des isothermes.

4. **Isochromes dans le spectre visible.** — Pour les températures utilisées dans ce domaine, la formule de Planck se confond avec celle de Wien

$$E_\lambda = \frac{c}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda T}},$$

et, par suite,

$$\log E_\lambda = a - \frac{b}{T}$$

(1) $E_\lambda d\lambda$ représente, dans ce rapport, l'énergie mesurée en ergs du rayonnement naturel présent dans une enceinte en équilibre de température et traversant d'un côté vers l'autre une surface de $1^{cm^2}$, pour des longueurs d'onde comprises entre $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$.

et

$$c = \frac{\lambda \log q_{2,1}}{\log e} \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

avec

$$q_{2,1} = \frac{E_{\lambda,T_2}}{E_{\lambda,T_1}};$$

log E doit donc être une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$.

Voici le résultat de deux séries étendues de recherches dans lesquelles $q_{2,1}$ a été déterminé par le spectrophotomètre :

| Auteurs. | λ en μ. | T. | λT. | c (moyenne). | φ. |
|---|---|---|---|---|---|
| H. Wanner (1). | 0,49 — 0,65 | 1000 — 1600 | 490 — 1056 | 14380 | 29 à 15 |
| Lummer et Pringsheim (2). | 0,5 — 0,64 | 1059 — 1876 | 530 — 1200 | 14380 | 27 à 12 |

Donnons de suite pour comparaison les résultats obtenus par la méthode des isothermes :

| Auteurs. | λ en μ. | T. | λT. | c. | φ. |
|---|---|---|---|---|---|
| Lummer et Pringsheim.. | < 4,53 | 621 — 1646 | — | 14600 | — |
| F. Paschen.... | < 9,3 | 373 — 720 | — | 14500 | — |

Les valeurs obtenues pour $c$ ne montrent dans les deux séries de recherches isochromes aucune variation avec la température et comme la valeur qu'elles donnent pour $c$ concorde avec celle qu'on déduit des isothermes, il semble y avoir ici une confirmation remarquable de la formule du rayonnement, c'est-à-dire de la théorie des quanta, jusqu'à $\varphi = 29$.

5. Malheureusement, la confiance dans ces résultats s'est trouvée notablement diminuée par des mesures ultérieures. En répétant les mêmes mesures en 1907, MM. Holborn et Valentiner (3), dans l'intervalle de température 1073° à 1723° mesuré en employant la même échelle que les auteurs précédents, ont obtenu pour $c$ des valeurs qui donnent bien la moyenne 14600, mais qui augmentent avec la température d'environ 14200 à 15000. La cause de cette divergence se trouve dans l'échelle des températures employée.

(1) *Ann. der Phys.*, 4e série, t. II, 1900, p. 141.
(2) *Verh. deutsch. phys. Ges.*, 1901, p. 36.
(3) *Ann. der Phys.*, 4e série, t. XXII, 1907, p. 1.

Holborn et Day (1) avaient comparé l'élément Pt-Pt rhodié au thermomètre à azote jusqu'à 1100° C. et avaient représenté la force électromotrice de cet élément par une fonction quadratique de la température du thermomètre à azote. Wanner, puis Lummer et Pringsheim ont extrapolé cette formule au delà de 1100° C. Des mesures ultérieures, faites au moyen du thermomètre à gaz par Holborn et Valentiner (2), puis par Day et Sosman (3) ont montré que cette extrapolation n'est pas légitime. Holborn et Valentiner ont trouvé que la température obtenue par cette extrapolation est à T = 1600° trop basse de 48°; Day et Sosman trouvent un désaccord moindre, mais cependant encore d'environ 20° à la même température. Holborn et Valentiner, en utilisant leur nouvelle échelle de température entre 1000° et 1500° C., ont trouvé des valeurs de $c$ effectivement indépendantes de la température, mais la valeur obtenue 14200 ne concorde pas avec celle d'environ 14600 que fournit la méthode des isothermes. Il faut encore ajouter qu'une erreur relative donnée sur $c$ conduit sur l'intensité E à une erreur plus grande dans le rapport $\varphi = \frac{c}{\lambda T}$.

On ne peut donc pas dire qu'une confirmation complète de la formule soit donnée par les résultats indiqués.

6. Des recherches analogues ont été faites dans le domaine de l'infra-rouge par Paschen (4) qui a tracé les isochromes depuis T = 420° jusqu'à T = 1600° pour des longueurs d'onde de 1$^{\mu}$ à 9$^{\mu}$ et a vérifié la formule de Planck pour $c = 14500$. Il faut dire qu'il a aussi employé l'extrapolation de l'échelle de Holborn et Day; de plus, les valeurs de $\varphi$ ne dépassent 8 que dans un petit nombre de cas, de sorte que ces recherches correspondent moins que les précédentes au domaine qui nous intéresse; leur but principal était, en réalité, la comparaison des formules de Planck et de Wien avec l'expérience.

7. Récemment, M. Baisch (5) chez M. W. Wien a étendu les

(1) *Ann. der Phys.*, 4$^{e}$ série, t. II, 1900, p. 505.
(2) *Ann. der Phys.*, 4$^{e}$ série, t. XXII, 1907, p. 1.
(3) *Sill. Journ.*, 4$^{e}$ série, t. XXIX, 1910, p. 93-161.
(4) *Ann. der Phys.*, 4$^{e}$ série, t. IV, 1901, p. 277.
(5) *Ann. der Phys.*, 4$^{e}$ série, t. XXXV, 1911, p. 543.

recherches jusque dans l'ultra-violet, l'intensité du rayonnement étant déterminée par le noircissement d'une plaque photographique. On déterminait l'intensité $y$ d'une source lumineuse de comparaison qui, pour la même longueur d'onde et la même durée d'exposition, produisait le même noircissement que le rayonnement $x$ étudié, d'où $x = y$. La même comparaison faite pour une autre température à laquelle le rayonnement noir a l'intensité $x'$ donnait $x' = y'$, d'où $\frac{x'}{x} = \frac{y'}{y}$; ce dernier rapport était déterminée photométriquement. Pour des longueurs d'onde $\lambda$ comprises entre $0^{\mu},36$ et $0^{\mu},49$ et des températures T entre 1200° et 1500°, c'est-à-dire pour des valeurs de $\lambda T$ entre 500 et 650, la valeur moyenne de $c$ a été obtenue égale à 15000. Ces recherches sont intéressantes au point de vue de la méthode employée mais ne permettent pas de conclure au sujet de la constance de $c$.

**8. Isothermes dans l'infra-rouge.** — La formule de Planck donne

$$\frac{E_\lambda}{E_{\lambda_m}} = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^5 \frac{e^{4,9651} - 1}{e^{4,9651\frac{\lambda_m}{\lambda}} - 1},$$

où $E_\lambda$ et $E_{\lambda_m}$ sont les intensités du rayonnement noir pour $\lambda$ et $\lambda_m$, cette dernière étant la longueur d'onde d'émission maxima.

La relation ci-dessus permet de calculer $\lambda_m$ et par suite

$$c = 4,9651\,\lambda_m T$$

à partir des valeurs de $\frac{E_\lambda}{E_{\lambda m}}$ mesurées bolométriquement et de $\lambda$. La valeur de $c$ doit être indépendante de $\lambda$ et égale à ce qu'on déduit des mesures isochromatiques.

Dans les recherches de Coblentz (1) $\lambda_m$ a été déduit avec des résultats concordants de mesures portant sur des longueurs d'ondes supérieures à $\lambda_m$ et comprises entre $2^{\mu},28$ et $6^{\mu},6$ pour des températures comprises entre 700° et 1400° C. $\frac{\lambda}{\lambda_m}$ est compris entre 1,5 et 4,3.

$c$ a été trouvé en moyenne égal à 14600 en concordance avec la valeur déduite par Wanner, Lummer et Pringsheim de l'étude des

(1) *Phys. Rev.*, t. XXXI, 1910, p. 317.

isochromes. Pour les raisons indiquées au paragraphe 5, on ne peut pas attacher à cette coïncidence une signification décisive.

9. Nous nous occupons, à la Reichsanstalt, de la loi du rayonnement depuis plusieurs années. Nous nous sommes proposé : 1° de mesurer des températures élevées par la loi de Stefan-Boltzmann (émission totale proportionnelle à $T^4$) et par la loi du déplacement de Wien ($E_{\lambda_m}$ proportionnel à $T^5$), en partant de la température bien connue de la fusion de l'or, et, par suite, 2° de déterminer $c$ par la formule de Planck appliquée aux isochromes et aux isothermes.

Les recherches sont en ce moment troublées par une circonstance imprévue. En désaccord avec Lummer et Pringsheim, nous trouvons une température plus élevée par la loi de Stefan-Boltzmann que par la loi de Wien. Nous nous occupons en ce moment de trouver la cause de cette différence, mais nous ne sommes pas encore arrivés à des résultats certains.

10. Un moyen indirect pour la vérification de la formule de Planck consiste à comparer la valeur qu'elle donne pour le nombre de Loschmidt et, par suite, pour la quantité élémentaire d'électricité $e$ avec les autres déterminations de ces grandeurs.

La relation de $e$ avec les constantes de la formule du rayonnement noir a été découverte par Planck mais ne dépend pas de la théorie des *quanta*. En effet, pour les grandes valeurs de T la formule de Planck se confond avec celle de Rayleigh

$$E_\lambda = \frac{CT}{c\lambda^5}.$$

Dans la théorie de Planck on a

$$C = 2\pi h V^2$$

et

$$c = \frac{Vh}{k},$$

V étant la vitesse de la lumière; d'où

$$\frac{C}{c} = 2\pi k V.$$

L'élément d'action $h$ disparaît ici, comme on devait s'y attendre, puisque la formule de Rayleigh traduit la loi d'équipartition. Si

l'on pouvait mesurer avec précision l'intensité $E_\lambda$ dans le domaine où s'applique la formule de Rayleigh, on en déduirait la constante $k$ et, par suite, comme on a

$$\frac{R}{k} = N,$$

où R est la constante des gaz, on en déduirait le nombre N des molécules dans une molécule-gramme en s'appuyant sur la loi d'équipartition de l'énergie. M. Lorentz est parvenu aussi à cette conclusion. La voie indiquée n'a pas été suivie jusqu'ici à cause des difficultés expérimentales. Elle a été remplacée par une autre indiquée par M. Planck dans laquelle on utilise les données expérimentales relatives au rayonnement total. Comme toutes les valeurs de $\lambda T$ interviennent ici, les calculs font intervenir la théorie des *quanta* par l'intermédiaire de la formule de Planck. On a d'après celle-ci

$$\int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda = 6{,}4938 \frac{C}{c^4} T^4 = \sigma T^4,$$

où $\sigma$ représente la constante de la loi de Stefan-Boltzmann déterminée expérimentalement. Il en résulte

$$\frac{C}{c} = \frac{\sigma c^3}{6{,}4938} = 2\pi k V,$$

$$\frac{R^2}{k^2} = 2\pi \times 6{,}4938 \frac{RV}{\sigma c^3}, \qquad e = \sigma c^3 \frac{9654}{6{,}4938 \times 2\pi R} \text{ unités électrostatiques.}$$

Les diverses méthodes employées pour la détermination de $e$ ont conduit aux valeurs suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| 1° Par la formule du rayonnement avec la valeur de Kurlbaum pour $\sigma$ et | $c = 14600$ | $4{,}69.10^{-10}$ |
| | $c = 14200$ | $4{,}32.10^{-10}$ |
| 2° Par la charge et le nombre des particules $\alpha$ | Rutherford et Geiger. | 4,65 » |
| | Regener | 4,79 » |
| 3° Par la vitesse de chute de particules électrisées dans un champ électrique | Millikan | 4,89 » |
| 4° Par le mouvement brownien d'après Perrin | | 4,23 » |

Les valeurs ainsi obtenues par des méthodes très différentes pour la charge élémentaire $e$ montrent déjà une concordance remarquable. Des recherches ultérieures auront à montrer quelle est l'origine des divergences qui subsistent. Au sujet de la première

méthode, je ferai la remarque suivante : la valeur donnée par Planck, $4,69.10^{-10}$, est obtenue en admettant $c = 14600$ et le nombre de Kurlbaum pour $\sigma$; $e$ est proportionnelle à $\sigma c^3$. Si la valeur 14600 est un peu trop grande pour $c$, ce qui est vraisemblable, la valeur de $e$ serait un peu trop grande aussi. D'un autre côté, il est probable que le nombre de Kurlbaum est trop petit de quelques pour cent. Les mesures ont été faites en faisant tomber le rayonnement noir en sortant d'une enceinte à 100° C. sur un bolomètre couvert de noir de platine et maintenu à la température ambiante. On a admis que le bolomètre était complètement absorbant tandis que des mesures ultérieures de Kurlbaum (1) ont montré que le pouvoir absorbant du noir de platine en couche épaisse est seulement de 97 pour 100. Cette circonstance aurait pour effet de rendre un peu trop petite la valeur de $e$ donnée par Planck.

11. En résumé, je crois pouvoir dire que les recherches effectuées jusqu'ici ne sont pas en désaccord avec la formule de Planck mais qu'elles n'en ont pas fourni non plus une vérification complète puisque les valeurs de $c$ obtenues par diverses méthodes varient encore entre 14200 et 14600.

Il est important, au point de vue de la théorie des *quanta*, de mesurer l'intensité du rayonnement pour de petites valeurs de $\lambda T$. Comme pour des valeurs données de $\lambda T$ l'intensité est proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^5}$, il est préférable d'utiliser de courtes longueurs d'ondes et des températures élevées.

---

(1) *Wiedemann's Annalen*, t. LXVII, 1899, p. 846.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. WARBURG.

M. Poincaré. — Il y a de petites divergences avec la formule de M. Planck. Ces divergences seraient-elles atténuées en prenant la dernière formule de M. Planck ?

M. Planck. — Il n'y a aucune différence entre les résultats expérimentaux prévus par les deux formules.

M. Wien. — A propos du travail de M. Baisch, je voudrais remarquer que j'ai provoqué ce travail pour mettre à l'épreuve la loi du rayonnement pour les petites valeurs de $\lambda T$. Il s'agissait d'abord de perfectionner la méthode photographique pour déduire l'intensité du degré de noircissement ; l'exactitude de la méthode est certainement susceptible de beaucoup de perfectionnements, car les expériences ont été faites avec un spectrographe relativement peu lumineux.

M. Kamerlingh Onnes. — On peut aussi diminuer $\lambda T$ en prenant T petit. Abstraction faite du rayonnement noir, il semble qu'il serait intéressant de faire différentes mesures d'émission et d'absorption à basse température (voir *Zitt. Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, juin 1911, p. 167 ; *Leiden Communic.*, n° 123, p. 7).

Mais une de celles-ci ne pourrait-elle pas être aussi de mettre à l'épreuve la théorie des *quanta* en employant une enceinte à la température de l'hydrogène liquide rayonnant sur un couple thermo-électrique à la température de l'hélium liquide?

M. Warburg. — Pour une valeur déterminée de $\lambda T$, la densité du rayonnement est proportionnelle à $T^5$, de sorte qu'aux très basses températures les mesures deviendraient impossibles à cause de l'extrême faiblesse du rayonnement.

# VÉRIFICATION DE LA FORMULE

DU

# RAYONNEMENT DE PLANCK

DANS LE

## DOMAINE DES GRANDES LONGUEURS D'ONDE;

PAR M. H. RUBENS.

La vérification expérimentale rencontre dans le domaine des grandes longueurs d'onde des difficultés nouvelles. S'il est vrai que les résultats sont beaucoup moins influencés que pour les courtes longueurs d'onde par des erreurs sur la mesure des températures, il est beaucoup plus difficile, en revanche, d'obtenir des sources de rayonnement, et plus encore des appareils récepteurs, qui puissent être considérés comme suffisamment noirs pour les grandes longueurs d'onde. De plus, l'absorption par les substances qui constituent les prismes devient importante et introduit une cause d'erreur difficile à éliminer. Au delà de $20^{\mu}$, il devient impossible d'appliquer la méthode du spectro-bolomètre à cause de l'opacité des prismes. On doit attribuer à ces circonstances le fait que, sur les quatre recherches expérimentales, dans lesquelles on s'est proposé de vérifier la loi du rayonnement pour les grandes longueurs d'onde, trois ont porté seulement sur le tracé des courbes isochromatiques dans lequel les causes d'erreur indiquées interviennent peu et une seule a tenté de s'adresser aux isothermes.

Le plus ancien de ces travaux est dû à M. H. Beckmann (*Dissertation*, Tübingen, 1898). Il a étudié les isochromes des rayons restants de la fluorine ($\lambda_1 = 24^{\mu},0$; $\lambda_2 = 31^{\mu},6$) dans l'inter-

valle de température de 193° à 873° absolus. La courbe s'est montrée presque rectiligne et n'a pu être représentée par la formule de Wien, qui était alors considérée comme représentant les faits, qu'en donnant à la constante $c$ la valeur 26000, tandis que les mesures de M. Paschen, dans le domaine des courtes longueurs d'onde, avaient donné la valeur $c = 14500$. Les résultats de Beckmann montraient donc que la formule de Wien ne s'appliquait pas au cas des grandes longueurs d'onde. H. Rubens et F. Kurlbaum ont montré ultérieurement (1901) que ces résultats étaient, au contraire, représentés dans la limite des erreurs d'expérience par la formule de Planck.

Par une série de travaux très étendus, MM. Lummer et Pringsheim (1899, 1900) étaient parvenus, indépendamment de M. Beckmann, à la conclusion que la formule de Wien qu'ils avaient eu pour but de vérifier par leurs recherches ne s'appliquait pas dans le domaine des grandes longueurs d'onde et des températures élevées. Pour représenter approximativement leurs isochromes par l'équation de Wien

$$E = \text{const.}\, e^{-\frac{c}{\lambda T}},$$

il était nécessaire de donner à $c$ une grandeur variable avec la longueur d'onde :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda$..... | $2\mu$ | $3\mu$ | $4\mu$ | $5\mu$ |
| $c$..... | 14500 | 15000 | 15400 | 16400 |

Pour de plus grandes longueurs d'onde, il était impossible d'obtenir une représentation même approximative des courbes isochromes par une exponentielle simple dans l'intervalle de température employé. Par exemple, la courbe isochrome pour $\lambda = 12^{\mu},3$ exigeait une valeur de $c$ qui augmentait avec la température de 14200 à 24000. Comme la grandeur $c$ est une constante absolue dans la formule de Wien, les résultats précédents montrent que cette formule ne convient pas pour la représentation des faits relatifs aux grandes longueurs d'onde. Au contraire, les isochromes de Lummer et Pringsheim, dans le domaine des grandes longueurs d'onde, sont en bon accord avec la formule de Planck, comme M. Planck l'a montré lui-même lorsqu'il a publié sa formule en 1900. Il en est de même pour les isothermes

du spectre infra-rouge extrême, bien qu'ici, comme on l'a déjà indiqué, les causes d'erreur soient beaucoup plus importantes.

Les recherches de Lummer et Pringsheim se sont étendues jusqu'à $\lambda = 18^{\mu}$ et $T = 1760°$ correspondant ainsi à une valeur maximum de $\lambda T = 32\,000$ qui correspond à $\varphi = \frac{\beta\nu}{T} = \frac{c}{\lambda T} = 0{,}45$.

Dans le but d'atteindre des valeurs aussi grandes que possible pour le produit $\lambda T$ et de soumettre ainsi la loi de Wien à une vérification aussi précise que possible, dans le domaine pour lequel les travaux antérieurs conduisaient à des désaccords, H. Rubens et F. Kurlbaum ont entrepris, en 1900, une étude approfondie des courbes isochromes pour les rayons restants du quartz ($8^{\mu},85$), de la fluorine ($24^{\mu},0$ et $31^{\mu},6$) et du sel gemme ($51^{\mu},2$) jusqu'aux températures les plus élevées possible ($T = 1740°$ absolus). Ces recherches s'étendaient par conséquent jusqu'à $\lambda T = 90\,000$, c'est-à-dire jusqu'à $\varphi = \frac{c}{\lambda T} = 0{,}16$. Fort heureusement, on pouvait opérer ici, sans compromettre la précision, avec des rayonnements relativement peu homogènes, car la forme des isochromes change très peu dans ce domaine avec la longueur d'onde.

Ces recherches ont conduit, pour les rayons restants du sel gemme et de la fluorine, à des courbes isochromes presque exactement rectilignes, ne présentant pas la moindre ressemblance avec les courbes à asymptote horizontale qu'exigerait la formule de Wien.

La nouvelle formule proposée par M. Planck, en partie pour rendre compte des résultats qui lui avaient été communiqués, montre la concordance la plus complète avec l'expérience. Dans tout l'intervalle de température de $T = 85°$ à $T = 1740°$ absolus, le désaccord entre les valeurs observées et les valeurs déduites de la formule de Planck reste constamment au-dessous des erreurs d'expérience. La formule de Rayleigh et Jeans, qui donne une intensité de rayonnement proportionnelle à la température absolue pour toutes les longueurs d'onde, ne représente les isochromes expérimentales qu'aux températures élevées et conduit à de grands écarts aux basses températures. Dans les deux Tableaux suivants se trouvent indiqués les résultats obtenus par Rubens et Kurlbaum pour quelques températures du corps noir en employant une pile thermo-électrique maintenue à 20° C.

On a placé en regard les valeurs calculées par les formules de Planck, de Wien et de Rayleigh-Jeans, dont les constantes ont été déterminées de manière à obtenir la coïncidence avec les valeurs observées pour 1000° C.

*Rayons restants de la fluorine* $\lambda = 24^{\mu},0$ et $36^{\mu}$.

| Température. | | E. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Centigrade. | Absolue. | Observé. | Calculé Planck. | Calculé Wien. | Calculé Rayleigh-Jeans. |
| — 188 | 85 | — 15,5 | — 15,0 | — 41 | — 28,3 |
| + 20 | 293 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| + 500 | 773 | 64,3 | 62,5 | 88,9 | 64,7 |
| + 1000 | 1273 | 132 | 132 | 132 | 132 |
| + 1500 | 1773 | 201,5 | 202 | 155 | 199,6 |

*Rayons restants de sel gemme* $\lambda = 51^{\mu},2$.

| Température. | | E. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Centigrade. | Absolue. | Observé. | Calculé Planck. | Calculé Wien. | Calculé Rayleigh-Jeans. |
| — 188 | 85 | — 20,6 | — 21,9 | — 107,5 | — 28,3 |
| + 20 | 293 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| + 500 | 773 | 64,5 | 63,8 | 96 | 64,7 |
| + 1000 | 1273 | 132 | 132 | 132 | 132 |
| + 1500 | 1773 | 196,8 | 200 | 147,5 | 199,6 |

On voit que la formule de Wien est ici complètement en désaccord avec l'expérience et que la formule de Rayleigh-Jeans présente, à la température de l'air liquide, pour les rayons restants du sel gemme, des différences six fois plus grandes que la formule de Planck. Pour les rayons restants de la fluorine, les écarts de la formule de Rayleigh-Jeans deviennent vingt-six fois plus grands que ceux de la formule de Planck.

Le fait que, pour les rayons restants du quartz, l'accord est moins bon entre la formule de Planck et l'expérience s'explique facilement par l'absence d'homogénéité des rayons restants qui joue déjà un rôle plus important que pour les rayons de plus grande longueur d'onde. De plus, les différences observées peuvent très bien tenir aussi à ce que le quartz, d'après les recherches récentes de M. Coblentz, possède encore pour $\lambda = 12^{\mu},5$ un domaine de faible réflexion métallique qui doit exercer une

influence appréciable sur la composition spectrale des rayons restants. A côté du rayonnement de $8^{\mu},85$ il existe ainsi probablement des rayons de faible intensité de longueur d'onde $12^{\mu},5$ dont la présence peut expliquer, au moins en partie, les faibles écarts entre la formule de Planck et l'expérience.

Il nous reste encore à indiquer les recherches de M. F. Paschen entreprises en 1901 pour vérifier la loi du rayonnement dans le domaine de $1^{\mu}$ à $9^{\mu}$. Ces recherches, qui ont été limitées au tracé des isochromes et se sont étendues jusqu'à des valeurs $\lambda T = 15000$, c'est-à-dire $\varphi = 1$, ont apporté une confirmation très nette à la formule de Planck, tandis que les résultats ne peuvent pas plus se concilier avec la formule de Wien qu'avec celle de Rayleigh-Jeans. On voit, d'après ce qui précède, que tous les observateurs ont été conduits à ce résultat que la formule de Planck s'applique, au degré de précision des expériences, dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

On ne peut cependant pas tirer de là, comme l'a fait remarquer M. Warburg, dans son Rapport, des conclusions aussi favorables à la théorie des *quanta* que de l'accord entre la formule de Wien et l'expérience pour les petites valeurs de $\lambda T$. En effet, pour les grandes valeurs de $\lambda T$, la formule de Planck tend vers celle de Rayleigh-Jeans, dont la déduction est tout à fait indépendante de l'hypothèse des *quanta*. Il n'en est pas moins vrai que les recherches dont il vient d'être question sur les grandes longueurs d'onde ne peuvent pas être représentées par la formule de Rayleigh-Jeans dans le domaine des basses températures.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. RUBENS.

M. Brillouin. — Ce qu'il y a d'important, c'est le domaine où apparaissent les différences entre les formules théoriques et l'expérience.

M. Rubens. — Il n'y a aucune différence appréciable entre ces expériences et la formule de M. Planck. La formule de M. Wien est absolument en défaut dans la région des températures élevées; la formule de Lord Rayleigh, pour les températures basses.

M. Lindemann. — Y a-t-il une grande différence entre les résultats expérimentaux et la formule de Reinganum?

M. Rubens. — M. Reinganum lui-même a reconnu que sa formule n'était pas complètement en accord avec l'expérience. C'est que cette équation

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2 RT}{V^3\left(1 + re^{\frac{\beta\nu}{T}}\right)}$$

se transforme, pour des ondes extrêmement courtes, en une formule

$$E_\nu = \frac{C}{\lambda^5} T e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

que Lord Rayleigh a autrefois proposée et dont MM. Lummer et Pringsheim ont démontré le désaccord avec l'expérience. Pour les grandes longueurs d'onde, la formule de M. Reinganum se prête assez bien à la représentation des expériences.

LA

# LOI DU RAYONNEMENT NOIR

ET

## L'HYPOTHÈSE DES QUANTITÉS ÉLÉMENTAIRES D'ACTION;

PAR M. MAX PLANCK.

1. Les principes de la Mécanique classique, élargis et fécondés par le développement de l'Électrodynamique, et en particulier de la théorie des électrons, se sont vérifiés de manière si remarquable dans tous les domaines de la Physique où il s'agit de phénomènes accessibles à la mesure sous tous leurs aspects, que la tendance constante vers l'unification des théories physiques a fait espérer un succès comparable dans l'application de ces mêmes principes aux phénomènes physiques plus délicats dont les lois ne peuvent s'obtenir qu'indirectement par application des raisonnements statistiques. Et, en fait, cette espérance a semblé pendant longtemps recevoir une justification éclatante dans le développement de la théorie cinétique des gaz, dont de nombreux résultats ont été pleinement confirmés par l'expérience dans des domaines variés et qui, par l'introduction de conceptions audacieuses, mais simples, a permis d'étendre jusqu'à l'ordre de grandeur des atomes et des électrons nos moyens de mesure et de calcul. Les difficultés qui restaient encore semblaient être surmontables par les nombreuses hypothèses compatibles avec la dynamique classique.

Nous devons reconnaître aujourd'hui que cette espérance n'était pas justifiée et que le cadre de la Dynamique classique, même en tenant compte de l'extension apportée par le principe de relativité de Lorentz-Einstein, est trop étroit pour contenir les phénomènes physiques non directement accessibles à nos moyens grossiers de

perception. La première démonstration, à peine discutable aujourd'hui, de ce fait est fournie par la contradiction éclatante entre l'expérience et la théorie classique dans le domaine des lois générales du rayonnement noir. Cette contradiction va si loin que, pour les basses températures ou les courtes longueurs d'onde, le rayonnement mesuré est d'un tout autre ordre de grandeur, incomparablement plus faible, que celui prévu par la théorie classique. Celle-ci conduit effectivement à une formule donnée d'abord par Lord Rayleigh (1), puis démontrée par H.-A. Lorentz (2) pour les grandes longueurs d'onde, et par J.-H. Jeans (3) pour toutes les longueurs d'onde. Cette formule donne, pour la densité de l'énergie du rayonnement noir entre les longueurs d'onde $\lambda$ et $\lambda + d\lambda$,

$$u_\lambda \, d\lambda = \frac{CT}{\lambda^4} \, d\lambda. \tag{1}$$

Les mesures de F. Paschen (4), O. Lummer et E. Pringsheim (5), H. Rubens et F. Kurlbaum (6), etc., sont au contraire représentées le mieux par la formule

$$u_\lambda \, d\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1}. \tag{2}$$

Cette formule, si elle n'est pas absolument exacte, possède cependant une validité suffisante pour nous donner pour la première fois une expression commode des faits. Pour les grandes valeurs du produit $\lambda T$, les expressions (1) et (2) deviennent identiques; au contraire, pour les petites valeurs, une discordance complète se manifeste. La question se pose de savoir comment la théorie peut être ramenée d'accord avec les faits. Et c'est principalement à cette question que le présent Rapport doit être consacré. Je m'efforcerai de discuter ici brièvement les diverses recherches effectuées dans cette direction, dans la mesure de

(1) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, t. XLIX, 1900, p. 539.
(2) H.-A. Lorentz, *Proc. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1903, p. 666.
(3) J.-H. Jeans, *Phil. Mag.*, février, 1909, p. 229.
(4) Paschen, *Ann. der Phys.*, t. IV, 1901, p. 278.
(5) Lummer et Pringsheim, *Ann. der Phys.*, t. VI, 1901, p. 210.
(6) Rubens et Kurlbaum, *Ann. der Phys.*, t. IV, 1901, p. 649.

leur développement actuel, et je chercherai à les placer, d'après leur contenu, dans l'ordre le meilleur pour la clarté du sujet. Le point de vue historique se trouvera ainsi quelque peu laissé dans l'ombre.

Dans ce sens, il est nécessaire d'exposer d'abord la théorie de Jeans. J.-H. Jeans (1) cherche à lever la contradiction entre les formules (1) et (2), en n'admettant pas que la grandeur mesurée (2) corresponde au rayonnement noir normal. D'après Jeans, l'énergie rayonnante qui sort par une petite ouverture pratiquée dans une enceinte à température uniforme ne correspond pas au rayonnement en équilibre dans une cavité complètement isolée de l'extérieur, car, dans ce dernier cas, la densité du rayonnement devrait, d'après la formule (1), augmenter indéfiniment quand la longueur d'onde $\lambda$ diminue. Dans cette conception, il ne peut être question d'une répartition spectrale déterminée d'une quantité finie d'énergie rayonnante en équilibre, puisque l'intégrale de (1) étendue à toutes les longueurs d'onde est infinie. On doit admettre que le phénomène observé correspond à une transformation continue dans laquelle l'énergie rayonnante intérieure à la cavité passe constamment des grandes longueurs d'onde vers les petites, et, si lentement, que les rayonnements nouvellement formés ont toujours le temps de sortir à travers les parois de la cavité, de sorte qu'il s'établit une sorte d'état stationnaire de transformation dont les caractères sont variables d'un cas à l'autre. Aucun fait expérimental ne justifie une telle conception; beaucoup, au contraire, s'y opposent, parmi lesquels je citerai seulement l'opacité pratiquement absolue, pour les rayonnements de très courtes longueurs d'onde, des parois employées dans les mesures, et aussi l'indépendance complète du rayonnement observé de la nature des substances qui se trouvent à l'intérieur de la cavité ou qui en constituent les parois.

Pour ces raisons, l'hypothèse de Jeans n'a pas trouvé auprès des physiciens un accueil très favorable. Presque toutes les recherches sur la théorie du rayonnement sont basées sur la supposition, introduite par Kirchhoff et Boltzmann et vérifiée par Wien et Lummer, d'un véritable état d'équilibre au sens thermo-

(1) J.-H. Jeans, *Phil. Mag.*, juillet 1909, p. 209.

dynamique, à l'intérieur d'une enceinte à température uniforme.

Nous nous placerons constamment ici à ce point de vue.

Une confirmation particulièrement importante est fournie par la vérification expérimentale de toutes les conséquences obtenues par l'application à cet équilibre des lois thermodynamiques et électrodynamiques. Certaines de ces conséquences sont particulièrement remarquables et fécondes : entre autres, en dehors de la loi de Kirchhoff sur la proportionnalité des pouvoirs émissifs et absorbants, la loi du rayonnement total de Stefan-Boltzmann,

$$\int_0^\infty u_\lambda \, d\lambda = CT^4, \tag{3}$$

et la loi du déplacement de Wien,

$$u_\lambda \, d\lambda = \frac{1}{\lambda^5} F(\lambda T) \, d\lambda. \tag{4}$$

Cette dernière est compatible avec (1) aussi bien qu'avec (2), tandis que la loi de Stefan-Boltzmann est en contradiction avec (1).

L'application des principes généraux de la Thermodynamique et de l'Électrodynamique ne conduit pas plus loin qu'à la loi du déplacement de Wien ; la forme de la fonction F ne peut être déterminée que par une analyse plus détaillée du mécanisme moléculaire de l'émission et de l'absorption du rayonnement ; par exemple, Lorentz (1) a calculé, pour une substance métallique conductrice, le pouvoir émissif à partir des accélérations des électrons, et le pouvoir absorbant en considérant la conductibilité électrique comme due au mouvement de ces mêmes électrons. En divisant l'une par l'autre les grandeurs ainsi calculées, Lorentz a obtenu le pouvoir émissif du corps noir.

Toutefois, on peut prévoir, à peu près sûrement, que toutes les méthodes analogues à la précédente doivent aboutir à la loi du rayonnement de Jeans, du moins tant que les mouvements et les forces exercées entre les molécules et les électrons sont calculés par application de la Dynamique et de l'Électrodynamique classiques. Cette remarque s'applique selon moi, aussi, à la déduction

(1) H.-A. LORENTZ, *loc. cit.*

de la loi du rayonnement donnée par J.-J. Thomson (¹) dans laquelle est introduite l'hypothèse particulière d'une répulsion des électrons par les molécules en raison inverse du cube de la distance. Elle s'applique aussi à la théorie des potentiels retardés de Ritz (²) dans la mesure où cette théorie est compatible avec la dynamique classique. Il résulte de ce qui précède que, pour échapper à la loi du rayonnement (1), il est indispensable de faire subir une modification fondamentale à la théorie classique, et l'on reconnaît facilement qu'avant tout il est nécessaire d'introduire une conception toute nouvelle de la signification dynamique de la température. En effet, d'après (1), l'énergie du rayonnement est, pour toute longueur d'onde, proportionnelle à la température, tandis que, d'après (2), quand la température devient infiniment petite du premier ordre, l'énergie du rayonnement est infiniment petite d'ordre infini.

La relation générale entre l'énergie et la température ne peut être obtenue que par des considérations de *probabilité*. Supposons que deux systèmes physiques, dont l'état est déterminé par un très grand nombre de variables indépendantes, puissent échanger de l'énergie. Ils seront en équilibre statistique lorsqu'un nouvel échange d'énergie ne correspondra plus à aucun accroissement de la probabilité. Si $W_1 = f(E_1)$ est la probabilité pour que le premier système possède l'énergie $E_1$ et $W_2 = \varphi(E_2)$ la probabilité pour que le second système possède l'énergie $E_2$, la probabilité pour que les deux systèmes possèdent respectivement les énergies $E_1$ et $E_2$ est $W_1 W_2$, et la condition du maximum de cette grandeur s'écrit

$$d(W_1 W_2) = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dW_1}{W_1} + \frac{dW_2}{W_2} = 0,$$

sous la condition

$$dE_1 + dE_2 = 0.$$

Il en résulte, comme condition générale de l'équilibre statistique,

$$\frac{1}{W_1}\frac{dW_1}{dE_1} = \frac{1}{W_2}\frac{dW_2}{dE_2}.$$

(¹) J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, t. XX, 1910, p. 238.
(²) W. Ritz, *Physik. Zeitschr.*, t. IX, 1908, p. 903.

Si nous identifions cette condition statistique de l'équilibre avec la condition thermodynamique d'après laquelle les deux systèmes doivent avoir la même température, il vient, pour la *définition générale de la température*,

$$\frac{1}{T} = k\frac{d\log W}{dE}, \tag{5}$$

où la constante universelle $k$ dépend seulement des unités d'énergie et de température.

La recherche des lois du rayonnement noir est ainsi ramenée au calcul de la probabilité W pour que l'énergie du rayonnement ait une valeur déterminée E, et nous nous trouvons ainsi amenés à la question fondamentale dont dépend la solution de tout le problème.

2. La probabilité pour une valeur déterminée d'une grandeur continûment variable s'obtient quand on peut définir des *domaines élémentaires indépendants d'égale probabilité*. La probabilité pour qu'un système physique déterminé par un grand nombre de variables possède une énergie E est alors représentée par le nombre des répartitions (complexions) compatibles avec l'énergie E, des variables indépendantes du système entre les divers domaines élémentaires d'égale probabilité.

Dans la dynamique classique, pour déterminer ces domaines élémentaires, on utilise le théorème que deux états d'un système qui se succèdent nécessairement, en vertu des lois du mouvement, ont des probabilités égales. Si nous désignons par $q$ l'une des coordonnées indépendantes dont dépend l'état d'un système, et par $p$ l'impulsion correspondante (moment), le théorème de Liouville dit que le domaine $\int\int dq\,dp$ pris pour quelque valeur déterminée du temps, reste invariant, ne varie pas avec le temps, si les variations des $q$ et des $p$ sont déterminées par les équations d'Hamilton. D'autre part, à un moment donné, $q$ et $p$ peuvent prendre, indépendamment l'un de l'autre, toutes les valeurs possibles. Il en résulte que le domaine élémentaire de probabilité est infiniment petit et d'extension

$$dq\,dp. \tag{6}$$

Si l'on calcule, en partant de là, la probabilité W pour que la

densité d'énergie dans le rayonnement noir, soit $u_\lambda$ pour la longueur d'onde $\lambda$, on aboutit, par application de la relation (5), à la loi du rayonnement de Jeans.

Pour éviter ce résultat et obtenir la formule (2), il n'y a pas d'autre moyen que de chercher à modifier l'expression (6) au moyen d'une hypothèse physique convenable. Pour savoir comment atteindre une telle hypothèse, il faut examiner de plus près ce qui se passe pour les basses températures ou les courtes longueurs d'onde, puisque le désaccord entre les deux formules s'y manifeste le plus nettement, l'expression (1) devenant très grande par rapport à l'expression (2).

Pour des longueurs d'onde infiniment petites, $u_\lambda$ devient, d'après (1), infiniment grand du quatrième ordre et, d'après (2), au contraire, infiniment petit d'ordre infini. Ceci dérive du fait que, pour les longueurs d'ondes décroissantes, c'est-à-dire pour les fréquences croissantes, le nombre des variables indépendantes ou des degrés de liberté qui correspondent à un intervalle déterminé de longueur d'onde $d\lambda$ augmente au delà de toute limite.

La nouvelle hypothèse doit donc être choisie de manière à introduire certaines limitations dans les systèmes de valeurs possibles des variables $q$ et $p$, soit qu'on suppose pour ces grandeurs des variations discontinues ou bien qu'on les suppose en partie liées l'une à l'autre. De toutes manières, on est conduit à diminuer le nombre des domaines indépendants d'égale probabilité ; on y arrive en augmentant l'extension de chacun de ces domaines. *L'hypothèse des quantités élémentaires d'action* réalise ce changement sous une forme précise en introduisant, au lieu de domaines élémentaires infiniment petits, des domaines finis d'extension

$$\int\int dq\, dp = h. \tag{7}$$

La grandeur $h$, la quantité d'action élémentaire, est une constante universelle de la dimension d'une énergie multipliée par un temps. Si l'on utilise, pour le calcul de la probabilité W d'une densité d'énergie $u_\lambda$, au lieu de la valeur infiniment petite (6), la valeur finie (7), on obtient, en suivant exactement la même voie et par application des relations (5) et (4), la formule (2) au lieu de

la formule (1). Et la loi théorique du rayonnement se trouve ainsi remise en concordance avec le résultat des mesures.

On pourrait se contenter de poser ce principe que le domaine élémentaire de probabilité a une extension finie $h$ et laisser de côté toute recherche ultérieure sur la signification physique de cette constante remarquable.

Si je ne me trompe, J. Larmor (1) s'est placé, ou à peu près, à ce point de vue phénoménologique : P. Debye (2) a pris aussi une pareille attitude. Il est certain qu'on introduit ainsi le contenu essentiel de l'hypothèse des *quanta ;* mais il me semble qu'on ne saurait en rester là sans compromettre le développement ultérieur de la théorie, et qu'il est de la plus haute importance de chercher les relations qui peuvent exister entre le *quantum* d'action $h$ et d'autres constantes physiques, à la fois pour fixer et élargir sa signification.

3. Cherchons donc à examiner de plus près la nature physique de la constante $h$. Il se pose tout d'abord une question de principe : Cet élément d'action possède-t-il une signification physique pour la propagation de l'énergie rayonnante dans le vide, ou bien n'intervient-il par sa nature même que dans les phénomènes de production et de destruction de l'énergie rayonnante, dans l'émission et dans l'absorption ? Selon la réponse donnée à cette question préliminaire, le développement ultérieur de la théorie devra suivre des voies complètement différentes.

Le premier point de vue a été adopté par A. Einstein (3) dans son hypothèse des *quanta* de lumière, et J. Stark (4) l'a suivi. D'après cette hypothèse, l'énergie d'un rayon lumineux de fréquence $\nu$ n'est pas distribuée de manière continue dans l'espace, mais se propage en ligne droite par *quanta* déterminés de grandeur $h\nu$ de la même manière que les particules lumineuses dans la théorie de l'émission de Newton. On invoque, comme une confirmation importante de cette hypothèse, le fait que la vitesse des rayons cathodiques secondaires produits par les rayons de Roentgen est indépendante de l'intensité de ces rayons.

(1) J. Larmor, *Proc. Roy. Soc. A.*, t. LXXXIII, 1909, p. 82.
(2) P. Debye, *Ann. der Phys.*, t. XXXIII, 1910, 1427.
(3) A. Einstein, *Physik. Zeitschr.*, t. X, 1909, p. 185 et 817.
(4) J. Stark, *Physik. Zeitschr.*, t. XI, 1910, p. 25.

J.-J. Thomson (¹) s'est trouvé conduit à une conception analogue par l'étude des phénomènes photo-électriques ; il a cru ne pouvoir expliquer le petit nombre des électrons émis et l'indépendance entre leur vitesse et l'intensité de la lumière incidente qu'en admettant, au lieu d'une répartition uniforme de l'énergie dans le front des ondes lumineuses, des accumulations locales de cette énergie. Il va sans dire que de telles hypothèses sont inconciliables avec les équations de Maxwell et avec toutes les théories électromagnétiques de la lumière proposées jusqu'ici. Toutes supposent, en effet, que la moindre perturbation lumineuse se propage dans tout l'espace, sinon avec la même intensité dans toutes les directions, du moins avec une distribution continue sur des sphères concentriques dont le rayon augmente avec la vitesse de la lumière. Quand on songe à la confirmation expérimentale complète qu'a reçue l'électrodynamique de Maxwell par les phénomènes d'interférence les plus délicats, quand on songe aux difficultés extraordinaires que son abandon entraînerait pour toute la théorie des phénomènes électriques et magnétiques, on éprouve quelque répugnance à en ruiner de prime abord les fondements. Pour cette raison, nous laisserons de côté, dans ce qui va suivre, l'hypothèse des *quanta* de lumière, d'autant plus que son développement reste encore assez primitif.

Nous admettrons que tous les phénomènes dont le vide est le siège sont exactement régis par les équations de Maxwell, qui n'ont de connexion d'aucune sorte avec la constante $h$. Nous nous trouvons par là nécessairement conduits aux conclusions suivantes :

Le rayonnement thermique enfermé dans une enceinte vide à parois parfaitement réfléchissantes doit conserver indéfiniment sa répartition initiale d'énergie dans le spectre. On ne peut pas admettre que cette distribution évolue lentement vers celle du rayonnement noir. Une différence fondamentale se manifeste ici entre la théorie du rayonnement et la théorie cinétique des gaz. Pour un gaz enfermé dans une enceinte, une distribution initiale arbitraire des vitesses se transforme avec le temps dans la distri-

(¹) J.-J. Thomson, *Electricity and Ether* (*Manchester University Lectures*, n° 8, 1908, p. 16).

bution la plus probable déterminée par la loi de Maxwell. Cette différence tient à ce que les molécules du gaz se choquent tandis que les rayonnements se traversent. Le résultat des chocs ne peut se calculer que par des méthodes de probabilité, tandis que ces méthodes ne peuvent s'appliquer au rayonnement dans le vide, puisque chaque faisceau de rayons conserve toujours son énergie primitive. Cette énergie lui est donnée une fois pour toutes au moment de l'émission et ne peut être modifiée que par absorption et par une émission nouvelle. Si une distribution quelconque de l'énergie se conserve indéfiniment dans le vide absolu, au contraire, l'introduction de la plus petite quantité d'une substance capable d'absorber et d'émettre, suffit pour modifier progressivement la composition du rayonnement et pour le transformer dans le rayonnement noir indéfiniment stable. A ce point de vue, il n'est pas possible d'évaluer la probabilité de l'énergie rayonnante sans remonter au phénomène de l'émission lui-même, et nous sommes ainsi obligés à un examen détaillé du mécanisme de l'émission et de l'absorption de la chaleur rayonnante.

Comme, d'après Kirchhoff, l'intensité du rayonnement noir enfermé dans une enceinte est indépendante de la substance qui l'émet et qui l'absorbe, on doit penser que tout mécanisme compatible avec les principes de la thermodynamique et de l'électrodynamique doit fournir une expression correcte pour la composition du rayonnement noir. Le système rayonnant le plus simple est un oscillateur linéaire de période propre déterminée. Son énergie est de la forme

$$E = \frac{1}{2} K q^2 + \frac{1}{2} L \left(\frac{dq}{dt}\right)^2, \tag{8}$$

où $q$ est le moment électrique de l'oscillateur, K et L des constantes positives.

La fréquence des oscillations est fournie par

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{L}}. \tag{9}$$

Ceci, joint à l'équation (7), permet de calculer la grandeur de l'énergie $\varepsilon$ qui correspond à un domaine élémentaire de probabilité, c'est-à-dire à la grandeur de l'élément d'action $h$. On a, en

effet,

$$h = \int_{E}^{E+\varepsilon} dq\, dp,$$

Comme

$$p = L\frac{dq}{dt},$$

il vient

$$E = \frac{1}{2}Kq^2 + \frac{1}{2}\frac{1}{L}p^2;$$

l'intégrale double qui exprime $h$ représente la surface comprise dans le plan des $qp$ entre l'ellipse $E = \text{const.}$ et l'ellipse $E + \varepsilon = \text{const.}$ Ceci donne

$$h = 2\pi\sqrt{\frac{L}{K}}\varepsilon = \frac{\varepsilon}{\nu}. \tag{10}$$

Pour un oscillateur de fréquence propre déterminée $\nu$, il existe donc des éléments déterminés d'énergie

$$\varepsilon = h\nu,$$

dans ce sens que la probabilité d'une valeur déterminée de l'énergie ne dépend que du nombre d'éléments d'énergie qu'elle contient. La question se pose maintenant de savoir comment on doit interpréter physiquement les éléments d'énergie ou, en d'autres termes, quelle loi dynamique il faut mettre à la base des vibrations de l'oscillateur pour retrouver la loi statistique qu'on vient d'énoncer. Ce qu'on peut supposer de plus simple, c'est que l'énergie de l'oscillateur est toujours un multiple entier de l'élément d'énergie $h\nu$. Il devient alors relativement simple de calculer la probabilité pour qu'un système composé d'un grand nombre N d'oscillateurs identiques possède une énergie déterminée $E_N$. Si

$$P = \frac{E_N}{\varepsilon} = \frac{E_N}{h\nu} \tag{11}$$

représente le nombre des éléments d'énergie contenus dans l'énergie totale $E_N$, la probabilité cherchée W est mesurée par le nombre de manières (complexions) dont on peut répartir les oscillateurs entre les domaines d'énergie correspondant aux

multiples entiers de $\varepsilon$ (1) et ce nombre est égal à celui des répartitions de P éléments d'énergie entre N oscillateurs, si l'on tient compte seulement du nombre et pas de l'individualité des éléments d'énergie que reçoit un oscillateur dans chaque distribution considérée. Il en résulte (2)

$$W = \frac{(N+P)!}{N!\,P!} = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}, \tag{12}$$

et, par application des équations (5) et (11),

$$E_N = \frac{N h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{13}$$

Le calcul peut se faire de bien d'autres manières qui, en principe, ne diffèrent pas de la précédente. On peut représenter chaque complexion du système d'oscillateurs par un point de l'extension en phase à $2N$ dimensions de Gibbs. La probabilité W est représentée par l'étendue de la surface que détermine dans cet espace la condition

$$E = E_N.$$

Le calcul est notablement simplifié si l'on imagine dans l'extension en phase une *distribution canonique* des systèmes d'oscillateurs avec l'énergie moyenne $E_N$; car on peut confondre sans erreur sensible le nombre des systèmes qui possèdent l'énergie moyenne $E_N$ avec le nombre total des systèmes de la distribution canonique, et le *module* de cette distribution est, selon un résultat général, le produit $kT$. On obtient de cette manière, pour l'énergie du système d'oscillateurs considéré,

$$E_N = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} d\sigma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\sigma},$$

où l'on a

$$d\sigma = dq_1\, dp_1\, dq_2 dp_2 \ldots dq_N\, dp_N;$$

(1) Ce calcul ne prête à aucune ambiguïté et ne renferme en particulier plus rien de l'indétermination dont L. Natanson a récemment parlé dans le *Phys. Zeitschr.*, t. XII, 1911, p. 659.

(2) Max Planck, *Verh. d. deutschen phys. Ges.*, t. II, 1900, p. 237.

l'intégration doit être étendue à toute l'extension en phase à $2N$ dimensions, et l'énergie E doit être introduite en fonction des variables $q, p \ldots$. Si l'on introduit maintenant l'hypothèse que E ne peut être qu'un multiple entier de $\varepsilon = h\nu$, les intégrales se transforment en sommes et l'on obtient finalement (1)

$$E_N = N \frac{0 + \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2\varepsilon e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \ldots}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \ldots},$$

c'est-à-dire la formule (13).

Un troisième moyen pour calculer la probabilité W s'écarte du premier en sens opposé par rapport à celui de Gibbs. En effet, dans la répartition canonique, on introduit non seulement les complexions compatibles avec l'énergie donnée $E_N$, mais encore toutes les complexions relatives à des énergies comprises entre $E = 0$ et $E = \infty$, tandis que, d'après Boltzmann, la probabilité cherchée W est déterminée par le nombre d'une partie seulement des complexions compatibles avec l'énergie $E_N$, celle qui correspond à la distribution *la plus probable* de cette énergie entre les divers oscillateurs. Cette dernière définition conduit à la même expression de W que les deux précédentes parce que, comparées à la distribution la plus probable, les autres distributions prises toutes ensemble ne correspondent qu'à un nombre négligeable de complexions.

Soient $N_0, N_1, N_2, \ldots$ les nombres d'oscillateurs du système qui, pour une distribution quelconque de la quantité d'énergie $E_N$, possèdent les énergies $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \ldots$ : la probabilité de cette distribution est, d'après Boltzmann,

$$W = \frac{N!}{N_0!\, N_1!\, N_2!} = \frac{N^N}{N_0^{N_0} N_1^{N_1} N_2^{N_2} \ldots}.$$

La condition pour que W soit maximum donne, en tenant compte de l'expression (11) pour $E_N$, les valeurs suivantes pour la distribution la plus probable :

$$(14) \quad N_0 = N^2 \frac{1}{N+P}, \quad N_1 = N^2 \frac{P}{(N+P)^2}, \quad N_2 = N^2 \frac{P^2}{(N+P)^3}, \quad \ldots,$$

(1) A. Einstein, *Ann. der Phys.*, t. XXII, 1907, p. 180.

et ces valeurs, introduites dans l'expression de W, conduisent encore à la formule (12) (1).

Un quatrième moyen pour obtenir la formule (13), moins correct mais d'une signification physique plus concrète, a été proposé par M. Nernst (2). Cet auteur a cherché la distribution d'énergie dans un système d'oscillateurs en vibration circulaire soumis aux chocs des molécules d'un gaz idéal et en équilibre statistique avec celui-ci. L'hypothèse que l'énergie d'un oscillateur est nécessairement un multiple entier du quantum $\varepsilon$ est introduite, et l'on suppose de plus que, dans la distribution stationnaire, la plus probable, le nombre des oscillateurs qui possèdent l'énergie $n\varepsilon$ est égal au nombre des oscillateurs dont l'énergie serait comprise, pour la même température, entre $n\varepsilon$ et $(n+1)\varepsilon$, si la loi ordinaire de distribution de Maxwell s'appliquait. Ceci donne, pour les nombres $N_0$, $N_1$, $N_2$, etc., des oscillateurs qui possèdent 0, 1, 2, ... éléments d'énergie, les valeurs

$$N_0 = N\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right), \qquad N_1 = N\left(e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}\right),$$
$$N_2 = N\left(e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} - e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}}\right), \qquad \ldots.$$

L'énergie totale du système d'oscillateurs

$$E_N = N_0 \times 0 + N_1\varepsilon + N_2 . 2\varepsilon + \ldots$$

prend la forme donnée par l'équation (13).

Comme le montrent les résultats concordants des divers procédés de calcul, les relations (12) et (13) résultent nécessairement de l'hypothèse que l'énergie d'un oscillateur est toujours un multiple entier de l'élément d'énergie $\varepsilon$.

Pour passer de la relation (13) entre l'énergie des oscillateurs et la température, à une loi de rayonnement susceptible de vérification expérimentale, il faut encore connaître la relation entre l'énergie moyenne d'un oscillateur $\frac{E_N}{N} = \overline{E}$ et la densité $u_\nu$, qui correspond à sa période pour le rayonnement présent dans l'es-

(1) H.-A. Lorentz, *Phys. Zeitschr.*, t. XI, 1910, p. 1255.
(2) W. Nernst, *Zeitschr. für Electrochemie*, t. XVII, 1911, p. 265.

pace. L'électrodynamique de Maxwell conduit à l'équation (1)

$$u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{V^3} \bar{E} \, d\nu ; \tag{15}$$

par combinaison avec l'équation (13), on obtient, comme loi du rayonnement noir,

$$u_\nu \, d\nu = u_\lambda \, d\lambda = \frac{8\pi h\nu^3}{V^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi hV}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hV}{k\lambda T}} - 1}, \tag{16}$$

exactement de même forme que la loi expérimentale (2), qui traduit le résultat des mesures faites jusqu'ici.

Si l'on utilise pour le calcul des deux constantes $k$ et $h$ le nombre de Lummer-Pringsheim

$$\lambda_{max.} T = 0{,}294 \text{ cm.deg.},$$

et le nombre de Kurlbaum

$$S_{100} - S_0 = 7{,}31 \times 10^3 \frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2.\text{sec.}},$$

où $S_t$ représente l'énergie totale rayonnée par seconde, et par centimètre carré d'un corps noir à la température $t$ degrés, on obtient (2)

$$k = 1{,}346 \times 10^{-16} \frac{\text{ergs}}{\text{degrés}}$$

et

$$h = 6.548 \times 10^{-27} \text{ erg. seconde.}$$

La grandeur $k$, comme il résulte de l'application de l'équation (5) à l'équilibre statistique des molécules d'un gaz idéal, est égale à la *constante des gaz* rapportée, non pas à une molécule-gramme, mais à une véritable molécule isolée. Il en résulta, par conséquent, une méthode pour le calcul du nombre des molécules dont la précision dépassait de beaucoup celle de toutes les méthodes employées jusqu'alors. Comme ces autres méthodes ont été d'ailleurs notablement perfectionnées récemment, l'accord de leur résultat avec le nôtre, susceptible lui aussi de perfectionne-

(1) M. Planck, *Sitz. ber. d. preuss. Akad., d. Wiss.*, 18 mai 1899, p. 761, équation (34); *Physik. Zeitschr.*, t. II, 1900-1901, p. 533.

(2) M. Planck, *Verh. d. deutschen phys. Ges.*, t. II, 1900, p. 239-241.

ments, est une confirmation remarquable des considérations qui viennent d'être développées.

Malgré son succès apparent, la théorie actuelle du rayonnement noir ne peut en aucune manière être considérée comme satisfaisante, parce que les hypothèses à partir desquelles l'équation (13) d'un côté et l'équation (15) de l'autre ont été obtenues se contredisent mutuellement.

Pour obtenir la première, on a supposé que l'énergie d'un oscillateur était un multiple entier de $h\nu$, tandis que les raisonnements qui conduisent à la seconde supposent cette énergie continûment variable. Il n'est pas possible de se décider pour l'une de ces alternatives sans que, au moins à première vue, l'équation basée sur l'autre alternative ne devienne illusoire.

De la même contradiction intérieure souffrent tous les modèles proposés jusqu'ici pour représenter les propriétés d'un oscillateur capable d'émettre et d'absorber l'énergie rayonnante, conformément à la théorie des *quanta*.

A.-E. Haas (1), par exemple, prend comme oscillateur la sphère uniforme de J.-J. Thomson, à l'intérieur de laquelle un électron peut osciller autour du centre. Le maximum d'énergie pour cette oscillation, qui est atteint quand l'amplitude devient égale au rayon de la sphère, doit être égal au quantum d'énergie $\varepsilon = h\nu$; pour des amplitudes supérieures, l'oscillation périodique est impossible parce que l'électron quitte définitivement la sphère; pour des amplitudes inférieures, l'oscillation est périodique et son énergie est continuement variable.

Les bases sur lesquelles s'appuie la démonstration de la relation (13) manquent dans ces conditions, et cette équation n'est plus applicable. Ceci est particulièrement évident si l'on envisage les oscillations d'un système d'oscillateurs de Haas dans un champ stationnaire de rayonnement d'énergie assez faible pour que l'énergie moyenne d'un oscillateur soit petite par rapport au quantum $\varepsilon$; chaque oscillateur, dans l'état stationnaire, vibre avec une petite amplitude, comme un dipôle régi par les lois de l'électrodynamique de Maxwell émet et absorbe de l'énergie rayonnante

(1) A.-E. Haas, *Wien. Sitz. Ber. math. naturw. Klasse*, Bd. CXIX, Abt. II *a*, febr. 1910.

de manière continue : aucun de ces oscillateurs n'atteint l'énergie $\varepsilon$, la grandeur du rayon de la sphère devient indifférente et les éléments d'énergie ne jouent plus aucun rôle. L'existence des fluctuations du rayonnement libre causées par les interférences ne peut rien changer à cette conclusion, car ces fluctuations sont beaucoup trop faibles pour expliquer la distribution (14) d'énergie entre les oscillateurs correspondant à la loi véritable de rayonnement. Les mêmes difficultés se retrouvent dans la modification de l'oscillateur de Haas introduite par A. Schidlof (1).

4. Pour moi, les modèles de Schidlof ou de Haas conduisent nécessairement à la formule de Jeans, pour cette simple raison que ces modèles admettent l'exactitude de toutes les lois de la dynamique classique. Pour qu'un oscillateur puisse fournir un rayonnement conforme à l'équation (2), il est nécessaire d'introduire dans les lois de son fonctionnement, on l'a déjà dit au début de ce Rapport, une hypothèse physique particulière qui soit, sur un point fondamental, en contradiction avec la Mécanique classique, explicitement ou tacitement.

Le modèle d'oscillateur proposé par M. Reinganum (2) se rapproche davantage de cette condition : un électron y est supposé absolument immobile jusqu'à ce qu'il y ait eu absorption d'un quantum entier d'énergie. Ceci rendrait au moins possible l'hypothèse que l'énergie d'un oscillateur soit toujours un multiple entier de $\varepsilon$.

Dans ce cas cependant, comme dans tous les cas où l'énergie d'un oscillateur isolé est supposée varier de manière discontinue, il est impossible de comprendre d'où vient l'énergie absorbée par un oscillateur lorsque, comme cela devrait se produire souvent aux basses températures, son énergie augmente brusquement de 0 à $h\nu$. Le rayonnement thermique présent dans l'espace sous la longueur d'onde correspondante possède aux basses températures une intensité beaucoup trop faible pour apporter l'énergie nécessaire. D'après les lois de l'électrodynamique de Maxwell, le temps nécessaire pour qu'un oscillateur placé dans un champ de rayon-

(1) A. Schidlof, *Ann. d. Phys.*, t. XXXV, 1911, p. 90.
(2) M. Reinganum, *Physik. Zeitschr.*, t. X, 1909, p. 351.

nement prenne l'énergie $\varepsilon = h\nu$ à la portion de ce rayonnement qui correspond à sa fréquence est

$$l = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{2\sigma\nu},$$

où $\sigma$ est le décrément moyen des oscillations.

Cette valeur du temps augmente si rapidement lorsque T diminue que, pour des températures relativement basses, on ne saurait parler de l'absorption brusque d'un élément d'énergie.

Cette difficulté devient plus grave encore quand on suppose que l'oscillateur est soumis à l'action d'un rayonnement non stationnaire. On n'a dans ce cas, en effet, aucune possibilité de savoir si l'oscillateur peut même commencer d'absorber, puisqu'on ne sait pas si le rayonnement durera suffisamment pour que l'oscillateur puisse en extraire un quantum entier.

L'hypothèse que l'énergie absorbée ne vient pas du rayonnement libre, mais par exemple d'électrons rencontrés, ne peut être ici d'aucun secours. Si, en effet, le rayonnement libre n'est pas absorbé, en vertu des lois de l'état stationnaire, il ne peut pas non plus être émis, et l'hypothèse fondamentale d'un échange d'énergie entre les oscillateurs et le rayonnement libre ne peut plus être conservée.

5. Devant ces difficultés, il me paraît inévitable de renoncer à la supposition que l'énergie d'un oscillateur soit nécessairement un multiple entier de l'élément d'énergie $\varepsilon = h\nu$, et d'admettre au contraire que le *phénomène d'absorption du rayonnement libre est essentiellement continu*. A ce point de vue, on peut conserver l'idée fondamentale de l'hypothèse des *quanta*, en supposant de plus que l'émission de chaleur rayonnante par un oscillateur de fréquence $\nu$ est discontinue et se produit par multiples entiers de l'élément d'énergie $\varepsilon = h\nu$.

On peut, en effet, dans ces conditions, bien que l'énergie d'un oscillateur soit continûment variable, définir encore les domaines élémentaires d'égale probabilité par le quantum fini d'action $h$.

Si l'on écrit l'énergie E d'un oscillateur sous la forme

$$E = n\varepsilon + \rho, \tag{17}$$

de sorte que l'oscillateur possède $n$ *quanta* entiers $\varepsilon$ et un reste $\rho < \varepsilon$, le nombre entier $n$ est seul soumis aux lois du hasard, tandis que $\rho$, qui prend naturellement des valeurs différentes pour des oscillateurs différents, dans un champ de rayonnement stationnaire, augmente continûment et uniformément en fonction du temps. La probabilité de l'énergie E ne dépend pas de la grandeur $\rho$, continûment variable de manière régulière et connue, mais seulement du nombre entier $n$ seul soumis aux lois du hasard. Si $n = 0$ et $E < \varepsilon$, l'oscillateur n'émet rien et son énergie augmente constamment par absorption, jusqu'à ce que le premier quantum d'énergie soit atteint, après quoi l'émission se produit tôt ou tard.

Cette hypothèse des *quanta* d'émission (1) conduit aussi, pour le rayonnement, à la formule (16), mais la relation entre l'énergie moyenne d'un oscillateur et la température n'est plus donnée par (13), mais par l'équation suivante :

$$\overline{E} = \frac{E_N}{N} = \frac{h\nu}{2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{18}$$

Aux très basses températures, $\overline{E}$ est par suite égal à $\frac{h\nu}{2}$, c'est-à-dire que les oscillateurs possèdent presque tous seulement l'énergie $\rho$ qu'ils ne peuvent pas perdre et dont la valeur moyenne est

$$\frac{\varepsilon}{2} = \frac{h\nu}{2} \quad (2).$$

Cette conséquence, que l'énergie d'un oscillateur ne tend pas vers zéro quand la température s'abaisse indéfiniment, mais reste simplement plus petite que $\varepsilon$, semble apporter une solution satisfaisante de la difficulté signalée plus haut et qui a conduit J.-J. Thomson, Einstein et Stark, à l'hypothèse d'une structure discontinue du rayonnement libre.

---

(1) M. Planck, *Verh. d. deutschen phys. Ges.*, t. XIII, 1911. — *Sitz. Ber. d. Berliner Akad. d. Wiss.*, 13 juillet 1911.

(2) L'équation (15) est alors remplacée par la suivante :

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{V^2} d\nu \left(\overline{E} - \frac{\varepsilon}{2}\right).$$

Si, en effet, des ondes lumineuses ou des rayons de Rœntgen tombent sur un métal et libèrent des électrons, il n'est pas nécessaire que le rayonnement fournisse, dans l'hypothèse des *quanta* d'émission, la totalité de l'énergie mise en jeu. Le rayonnement n'aurait qu'à compléter l'énergie $\varepsilon$ d'un oscillateur jusqu'à un quantum entier $\varepsilon$ pour que l'émission d'un électron devienne possible. Plus l'intensité du rayonnement extérieur sera faible, plus petit sera le nombre des oscillateurs dont l'énergie pourra être ainsi complétée, et par conséquent plus petit sera le nombre des électrons émis. On comprend facilement, d'autre part, que la vitesse de ces électrons dépende seulement de la fréquence de la lumière ou de la dureté des rayons de Rœntgen, si l'on suppose que l'émission d'électrons, comme celle de rayonnement, se produit par *quanta* d'énergie dont la grandeur dépend seulement des oscillateurs qui émettent et, par conséquent, de la nature du rayonnement absorbé par ces oscillateurs.

6. On obtient une nouvelle vérification de la théorie des *quanta* en dérivant, par rapport à la température, les équations (13) ou (18) qui expriment l'énergie des oscillateurs en fonction de la température. On obtient, dans les deux cas, pour la chaleur spécifique des oscillateurs,

$$\frac{dE_N}{dT} = Nk\frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^2}.$$

A. Einstein (1) a déduit de là une formule donnant la variation avec la température de la chaleur spécifique des solides, en identifiant ceux-ci avec des systèmes d'oscillateurs capables d'osciller avec une même fréquence suivant trois directions d'axes, et cette formule concorde au moins en gros avec le résultat des mesures. Les écarts qui subsistent peuvent très bien tenir à ce que les hypothèses simples admises par Einstein ne correspondent pas exactement aux faits. Puisque les lois du rayonnement noir sont complètement indépendantes du type d'oscillateur employé, il est probable que les oscillateurs simples, commodes pour établir la

(1) A. Einstein, *Ann. der Physik*, t. XXII, 1908, p. 180.

loi du rayonnement, diffèrent notablement des types plus complexes présents dans la nature et qui déterminent sa chaleur spécifique.

7. Du reste, il faut ajouter qu'une théorie complètement satisfaisante du rayonnement devra nécessairement interpréter aussi les phénomènes non stationnaires dont l'introduction dépasserait les limites de ce Rapport. J'ajouterai seulement quelques remarques d'ordre général.

Avant tout, il est nécessaire d'insister sur ce fait que l'hypothèse des *quanta* n'est pas à proprement parler une hypothèse *d'énergie*, mais pourrait plutôt s'appeler une hypothèse *d'action*. La conception fondamentale est, en effet, celle d'un domaine élémentaire de probabilité d'extension $h$. Le quantum d'énergie ou de rayonnement $h\nu$ s'en déduit et n'a de signification que pour les phénomènes périodiques possédant une fréquence déterminée $\nu$. Il n'y a aucun doute que, dans la mesure où l'hypothèse des *quanta* possède un sens profond, l'élément d'action $h$ doit avoir une importance fondamentale aussi pour les phénomènes non périodiques et non stationnaires. Sommerfeld (1) l'a déjà montré directement dans quelques cas particuliers. Peut-être sera-t-il possible, grâce à l'introduction de cet élément d'action $h$, de déduire les lois du rayonnement noir pour toutes les longueurs d'ondes à partir de phénomènes non périodiques, comme l'a fait H.-A. Lorentz pour les grandes longueurs d'onde à partir des chocs d'électrons.

L'extension de la théorie des *quanta* aux phénomènes de la Mécanique ordinaire soulève une question d'importance fondamentale. Les *quanta* ne jouent-ils aucun rôle dans ces phénomènes parce que l'accélération est trop petite ou parce que la théorie des *quanta* ne peut pas s'appliquer? En d'autres termes, la différence entre les lois des phénomènes mécaniques et électriques ordinaires et celles de l'émission dans l'oscillateur optique est-elle fondamentale ou seulement quantitative?

Je suis actuellement disposé à pencher pour la première alternative et, par suite, à admettre une différence essentielle entre les

(1) A. Sommerfeld, *Sitz. Ber. d. bayr. Akad. d. Wiss.*, 7 janvier 1911.

phénomènes qui se produisent par *quanta* d'action et ceux qui évoluent de manière continue, conforme aux équations de la dynamique classique, et je suis tenté de voir la séparation là où se différencient les phénomènes physiques et chimiques. Des molécules entières, des atomes et peut-être aussi des électrons libres, se mouvraient d'après les lois de la dynamique classique; des atomes ou des électrons soumis au lien moléculaire obéiraient aux lois de la théorie des *quanta*. Les forces physiques, gravitation, attractions ou répulsions électriques et magnétiques, cohésion, s'exerceraient de manière continue; les forces chimiques, au contraire, par *quanta*. Cette loi serait connexe de celle qui permet aux masses en Physique d'agir mutuellement en quantités quelconques, tandis qu'en Chimie elles ne peuvent agir qu'en proportions nettement définies et variables de manière discontinue.

Une compréhension complète de la signification physique de l'élément d'action $h$ ne pourra s'obtenir que par l'intermédiaire du *principe de moindre action*, qui semble régir tous les phénomènes fondamentaux et dont l'importance s'est affirmée dans la théorie de la relativité. La théorie des *quanta* doit, selon moi, s'harmoniser avec le principe de moindre action. Il sera nécessaire seulement de donner à ce principe une forme plus générale qui le rende applicable aux phénomènes discontinus.

Si l'on considère le résultat général des efforts tentés jusqu'ici pour interpréter théoriquement les lois du rayonnement, on ne peut, en aucune façon, le considérer comme satisfaisant. On ne peut pas en être surpris, car on s'accorde à reconnaître que la solution du problème posé ne peut être obtenue que par l'introduction d'une hypothèse entièrement nouvelle et en contradiction directe avec les conceptions admises jusqu'ici. Il est cependant hors de doute qu'on parviendra, en continuant l'effort, à constituer une hypothèse exempte de contradictions et qui conservera de manière définitive un certain nombre des idées introduites jusqu'ici.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. PLANCK.

M. Einstein. — Il paraît un peu choquant d'appliquer l'équation de Boltzmann comme M. Planck le veut, en introduisant une probabilité W sans en donner une définition physique. Si l'on agit ainsi, l'équation de Boltzmann n'a pas de contenu physique. Le fait que W est pris égal au nombre des configurations ne change rien à ceci, parce qu'on n'explique pas comment deux configurations seront reconnues comme également probables. Même si l'on réussissait à définir la probabilité de manière que l'entropie déduite de l'équation de Boltzmann concorde avec la définition expérimentale, il me semble que la façon dont M. Planck introduit le principe de Boltzmann ne permettrait pas de conclure à l'exactitude de la théorie en se basant sur sa concordance avec les propriétés thermodynamiques expérimentales.

M. Lorentz demande s'il ne serait pas préférable de commencer par une définition de la probabilité. On peut se figurer, par exemple, que le système parcourt tous les états qui sont compatibles avec une valeur donnée de l'énergie totale ; le temps pendant lequel un certain état existe serait alors la mesure de la probabilité de cet état.

M. Planck. — Il serait sans doute désirable qu'on puisse donner de la probabilité thermodynamique une définition physique valable dans tous les cas, mais il n'est effectivement pas possible d'en trouver une dans l'état actuel de nos connaissances. En particulier, je ne crois pas qu'on puisse de manière tout à fait générale définir la probabilité thermodynamique par les fluctuations de l'énergie dans l'espace ou dans le temps. En effet, cette définition ne s'appliquerait pas au cas du rayonnement noir, du moins si l'on admet, comme il est démontré dans mon Rapport, que l'entropie de ce rayonnement se calcule à partir des lois de l'émission et de l'absorption et non à partir des fluctuations de l'énergie dans le rayonnement.

La difficulté ne semble cependant pas insurmontable, car les choses se présentent de la manière suivante : il paraît tout d'abord certain qu'une modification doit être introduite dans les équations de la Mécanique classique pour les mettre en accord avec les lois expérimentales du rayonnement; on doit reconnaître ensuite que la direction dans laquelle cette modification doit être faite, ou, pour parler de manière plus précise, que le choix entre les équations à conserver dans la nouvelle théorie et celles à modifier est pour le moment indéterminé et ne peut être justifié que par le résultat. Si, par conséquent, l'on veut conserver la relation de Boltzmann entre l'entropie et la probabilité, celle-ci étant calculée par un procédé convenable de dénombrement des complexions, il est nécessaire de laisser, pour le moment, indéterminée une définition physique générale de la probabilité.

En résumé, le problème se pose ainsi : quel est le mode de calcul de la probabilité qui, par application de la relation de Boltzmann, conduit à une entropie du rayonnement conforme à l'expérience? Une fois la solution générale obtenue, on aura trouvé une définition physique générale de la probabilité.

M. Hasenöhrl. — On voit souvent la différence entre le point de vue de Boltzmann et celui de M. Planck dans le fait que Boltzmann prend son élément d'extension en phase infiniment petit, tandis que M. Planck lui donne une valeur finie; cependant, la définition de la probabilité donnée par Boltzmann a seulement un sens, elle aussi, quand on donne à l'élément d'extension une valeur finie, mais aussi petite qu'on le voudra.

Au point de vue mathématique, si l'on introduit une fonction de distribution continue $f$, le passage de $\sum f \log f$ à $\int d\omega f \log f$ revient à l'introduction d'une constante sans importance. Mais si le nombre des molécules est fini, $\int d\omega f \log f$ n'est plus égal à la probabilité.

M. Poincaré demande à M. Planck quelques explications sur les éléments d'action. L'élément doit être sans doute représenté par $\int\int dp\,dq$, s'il n'y a qu'un seul degré de liberté, et par

$$\int\int (dp_1\,dq_1 + dp_2\,dq_2 + \ldots + dp_n\,dq_n),$$

quand il y en a $n$ (¹). On est ainsi conduit, dans le cas d'un seul degré de liberté par exemple, à décomposer le plan des $pq$ en éléments de surface dont l'aire est $h$; mais cette décomposition peut se faire de bien des manières, par exemple en carrés ou en tout autres figures; le mode de décomposition a-t-il une influence sur le résultat?

M. Planck. — L'hypothèse des *quanta*, appliquée à un oscillateur susceptible de vibrations périodiques, est introduite dans le but d'évaluer la probabilité d'une *énergie donnée* de l'oscillateur. Il en résulte que la forme des éléments dans lesquels on doit décomposer le plan des $(p, q)$ est déterminée : ils doivent être limités par des lignes d'énergie constante, c'est-à-dire par des ellipses concentriques, semblables et semblablement placées.

M. Poincaré. — On comprend les atomes de matière, ou les atomes d'électricité, parce qu'il y a conservation de la matière et de l'électricité; on comprendrait de même les atomes d'énergie, parce qu'il y a conservation de l'énergie; mais dans quelle mesure peut-on dire qu'il y a conservation de l'action?

M. Lorentz. — La manière dont M. Planck introduit maintenant la constante $h$ est très intéressante; mais il faut remarquer qu'au point de vue historique, l'élément d'énergie a la priorité sur l'élément d'action. En effet, M. Planck a commencé par introduire pour chaque vibrateur un élément d'énergie déterminé, qu'il a ensuite supposé être proportionnel à la fréquence $\nu$ pour se conformer à la loi de Wien.

Je me permets aussi cette question : quelle est la relation entre la méthode de M. Planck et celle de Gibbs? Il s'agit de l'extension $(p, q)$.

---

(¹) L'extension en phase de Gibbs serait l'intégrale $n^{\text{ième}}$

$$\int dp_1\, dq_1\, dp_2\, dq_2 \ldots dp_n\, dq_n,$$

mais elle n'aurait plus les mêmes dimensions que $h$, c'est-à-dire celles d'une énergie multipliée par un temps. L'intégrale double considérée ici jouit de la même propriété que l'extension en phase, c'est-à-dire qu'elle demeure invariante dans le cas des équations de Hamilton. (*Note de M. Poincaré.*)

La probabilité est-elle considérée comme égale pour différents domaines ayant chacun la grandeur $h$ (¹)?

M. Planck. — La différence essentielle entre la méthode de Gibbs et la mienne consiste en ceci que les éléments d'extension en phase de Gibbs sont infiniment petits tandis que je les suppose finis. Il en résulte naturellement qu'on ne peut plus attribuer aux équations de Hamilton une validité illimitée.

J'admets du reste, comme Gibbs, que des éléments égaux d'extension en phase correspondent à des probabilités égales.

M. Jeans. — La théorie n'exige-t-elle pas l'existence d'un élément d'action pour l'éther aussi bien que pour la matière?

Si $E_1$ et $E_2$ sont les énergies de la matière et de l'éther, et E l'énergie totale,

$$E = E_1 + E_2,$$
$$W = W_1 \times W_2$$

où $W_1$ signifie seulement une fonction des coordonnées de la matière et $W_2$ une fonction des coordonnées de l'éther seul. La condition pour avoir W maximum pour une valeur déterminée de E, est, comme dans votre théorie, $\frac{d \log W_1}{dE_1} = \frac{d \log W_2}{dE_2}$.

Selon votre théorie aussi, la première fraction est égale à $\frac{1}{RT}$, de sorte que $E_2$ est donné par

$$\frac{d \log W_2}{dE_2} = \frac{1}{RT}.$$

Ceci conduit directement à la formule de Rayleigh pour la répartition de l'énergie dans l'éther, à moins que nous n'introduisions un élément d'action pour l'éther.

M. Langevin. — En n'admettant pas qu'on puisse appliquer les considérations de probabilité à l'éther seul, M. Planck ne doit

(¹) On peut remarquer que ce serait s'exprimer de manière équivoque et impropre que de dire que la probabilité est constante dans l'intérieur de chaque domaine d'extension $h$. En réalité, d'après l'usage que M. Planck fait de ses hypothèses, la probabilité est nulle partout, sauf en certains points isolés; elle est la même en ces divers points isolés et il y a un seul point dans chaque domaine. (*Note de M. Poincaré.*)

pas accepter le mode de raisonnement employé par M. Debye dans son travail de 1910, où l'auteur cherche à éviter les difficultés relatives aux échanges entre la matière et l'éther en appliquant à l'éther seul un raisonnement de probabilité.

M. Planck. — Si l'*existence d'un quantum d'action pour l'éther* signifie qu'un élément fini d'action joue un rôle dans la propagation des perturbations électromagnétiques dans l'éther, la question de cette existence doit être résolue par la négative. Mais si elle signifie que cet élément d'action intervient dans les lois de l'absorption ou de l'émission du rayonnement électromagnétique par la matière, on doit répondre affirmativement.

Ce dernier fait implique l'existence d'une probabilité pour le rayonnement libre, tandis qu'en vertu du premier cette probabilité ne peut pas se calculer en considérant les phénomènes qui se passent dans l'éther seul.

M. Langevin. — De la même manière, dans la démonstration générale que M. Lorentz donne dans son Rapport pour la formule de Rayleigh-Jeans, on fait intervenir les degrés de liberté de l'éther dans les raisonnements statistiques. Il faudrait admettre, et cela caractériserait la distinction entre la matière et l'éther, qu'on ne peut appliquer à ce dernier les considérations de probabilité que s'il y a en même temps de la matière présente. Cela traduirait le fait que dans l'éther seul la composition spectrale du rayonnement se conserve.

M. Lorentz. — On peut toujours admettre des traces de matière.

M. Einstein. — On a souvent protesté contre l'application des méthodes statistiques au rayonnement ; je ne vois pas bien pourquoi ces méthodes ne pourraient pas s'appliquer. (*Voir* le Rapport de H.-A. Lorentz.)

M. Wien. — A propos de la question de la légitimité d'employer des méthodes statistiques pour l'éther, je voudrais remarquer qu'un rayon de lumière venant d'un corps noir, même après sa séparation de sa source, a une température et une entropie définies, et que cette entropie est donnée par les lois de probabilité.

Il manque au résonnateur de Planck une propriété importante des molécules réelles, qui est de transformer les longueurs d'onde qu'elles reçoivent, sans quoi il n'y aurait pas d'équilibre de rayonnement.

Des résonnateurs accouplés, de périodes différentes, peuvent au contraire, changer la longueur d'onde du rayonnement. De tels résonnateurs ne sont pas introduits dans les calculs de M. Planck et il n'est pas certain que, si on le faisait, on retrouverait encore la relation fondamentale entre l'émission et la densité d'énergie.

M. Poincaré revient sur la question qu'il a déjà une fois posée. M. Planck a décomposé le plan par des ellipses, parce que cela lui était plus commode pour le calcul de l'énergie, mais une autre décomposition aurait-elle donné le même résultat?

M. Planck. — La décomposition par ellipses n'est pas arbitraire, mais est exigée par le calcul de la probabilité d'une *énergie donnée* de l'oscillateur. S'il s'agissait de la probabilité pour qu'une autre grandeur ait une valeur donnée, il faudrait naturellement introduire une autre décomposition.

M. Poincaré. — Et s'il y avait plusieurs degrés de liberté? Imaginons un résonnateur pouvant vibrer dans tous les sens, de façon à avoir trois degrés de liberté, mais isotrope, de façon que la période soit la même suivant les trois axes. Si l'on décompose suivant les trois axes, on devra avoir pour le mouvement parallèle à l'axe des $x$ une énergie $\alpha h\nu$, $\alpha$ étant entier; et suivant les axes des $y$ et des $z$ des énergies $\beta h\nu$ et $\gamma h\nu$, $\beta$ et $\gamma$ étant entiers. Changeons maintenant d'axes : on devrait avoir, suivant les trois nouveaux axes, des énergies $\alpha' h\nu$, $\beta' h\nu$, $\gamma' h\nu$; $\alpha'$, $\beta'$, $\gamma'$ étant entiers, et cela quels que soient les nouveaux axes; cela est impossible.

M. Planck. — Une hypothèse des *quanta* pour plusieurs degrés de liberté n'a pas encore été formulée, mais je ne crois nullement impossible d'y parvenir.

M. Lorentz remarque qu'on peut en fait concevoir des systèmes pour lesquels la seconde loi de la thermodynamique ne serait pas vraie. Considérons, par exemple, un système S composé de matière et d'électrons, et un second système S' semblable, et

dans lequel tous les électrons ont des charges qui sont un certain nombre de fois plus grandes que les charges des électrons correspondants dans le premier système. Alors le principe de Carnot, tout en restant applicable à chacun des systèmes considérés séparément, ne serait plus vrai s'ils existaient à la fois dans de telles conditions qu'ils pussent agir l'un sur l'autre (¹).

La nécessité de prendre l'élément d'énergie proportionnel à la fréquence (dans la théorie de M. Planck sous sa première forme), montre de nouveau que nous pouvons imaginer des systèmes qui ne sont pas soumis à la seconde loi de la thermodynamique. Si M. Planck n'avait pas posé $\varepsilon = h\nu$, il se serait mis en contradiction avec la loi de Wien, et, par conséquent, avec le principe de Carnot.

Dans le nouvel énoncé de M. Planck, la relation $\varepsilon = h\nu$ est obtenue d'une manière tout à fait différente. Peut-on indiquer, dans la nouvelle théorie, pourquoi cette relation est la seule qui nous assure l'accord avec la seconde loi de la thermodynamique.

M. Langevin. — La raison de ceci ne serait-elle pas que nous devons, d'après le théorème de Liouville, considérer comme également probables des domaines d'égale extension en phase? Le principe qu'énonce M. Planck consiste à imposer que les domaines d'égale probabilité doivent être finis, mais il est nécessaire qu'on les suppose égaux entre eux, de même extension $h$, pour donner une définition correcte des probabilités et rester d'accord avec la thermodynamique.

M. Lorentz. — Sans vouloir attacher trop d'importance au modèle inventé par M. Haas ou à la modification que M. Schidlof y a apportée, je crois pouvoir dire que ce modèle mérite un peu mieux que le jugement prononcé par M. Planck. Il ne me semble pas que les idées de M. Haas doivent nécessairement nous conduire à la formule de Rayleigh; en effet, si l'on admet ces idées, il faudra imaginer des actions qui ne rentrent pas dans le cadre de la Mécanique et il se peut donc fort bien que les équations de Hamilton

(¹) *Voir* Lorentz, *The theory of radiation and the second law of thermodynamics* (*Amsterdam Proc*, 1900-1901, p. 436).

ne soient pas applicables et que, par conséquent, le théorème de l'équipartition de l'énergie soit en défaut.

Je reviendrai immédiatement sur cette question, mais je me permets de rappeler d'abord que des hypothèses bien plausibles nous conduisent au modèle Haas d'une manière assez naturelle. On connaît la belle hypothèse de M. Lenard sur la nature de la phosphorescence; ce phénomène serait dû aux vibrations autour de sa position d'équilibre d'un électron qui rentre dans un atome après en avoir été éloigné par l'action de la lumière incidente. D'un autre côté, le modèle d'atome proposé par Sir J.-J. Thomson, sphère d'électricité positive dans laquelle se trouvent des électrons mobiles, a des avantages qu'on ne saurait méconnaître. On est donc amené à penser que, dans tous les cas, l'émission se fait par des électrons qui rentrent dans une sphère positive après en avoir été retirés d'une manière ou d'une autre. Cela serait bien une émission par des quantités finies d'énergie, l'électron ne venant en repos que lorsqu'il a rayonné toute l'énergie qu'il possédait au moment où il rentra dans la sphère. Cela posé, on conçoit facilement le mécanisme de l'absorption comme l'inverse de celui de l'émission. Quand une sphère de Thomson est exposée à un faisceau lumineux, un électron qui se trouve à son intérieur est mis en vibration, mais tant que ce mouvement reste limité à l'intérieur de la sphère et que par conséquent, il est tout à fait régulier, aucune absorption vraie ne se produira; il n'y aura que l'éparpillement des rayons qui est un phénomène bien différent. L'absorption n'aura lieu que lorsque l'électron quitte la sphère; alors il peut devenir la proie, pour ainsi dire, du mouvement calorifique irrégulier existant dans le corps.

Cependant, si l'on y regarde de plus près, on voit facilement qu'il faut encore admettre autre chose. Si un corps est frappé continuellement par un faisceau lumineux, le nombre des électrons libres ne peut pas aller en croissant indéfiniment. Il s'établira un état stationnaire dans lequel le nombre des électrons qui rentrent dans leurs sphères est égal au nombre de ceux qui en sortent. Or, ce retour doit maintenant avoir lieu sans vibrations, parce que autrement il produirait une émission exactement égale à l'absorption que nous venons d'expliquer, de sorte que, en fin de compte, il n'y aurait aucune absorption véritable.

Une remarque semblable s'applique à l'émission. Ici, sans être mis en vibrations régulières, les électrons doivent quitter leurs sphères sous l'influence du mouvement calorifique, pour y rentrer ensuite en vibrant autour de leurs positions d'équilibre. On voit donc que les mouvements d'un électron vers l'intérieur et vers l'extérieur d'une sphère devraient pouvoir se faire tous les deux de deux manières différentes, *avec* ou *sans* vibrations. Les mouvements non vibratoires vers l'intérieur de la sphère ne peuvent guère être compris si l'on tient aux règles de la Mécanique; ils pourraient donc constituer la partie des phénomènes à laquelle les équations de Hamilton ne s'appliquent pas.

Du reste, il va sans dire qu'il reste toujours des difficultés très sérieuses. Pourquoi l'élément d'énergie serait-il proportionnel à la fréquence? Cela exigerait de nouvelles hypothèses, bien artificielles probablement, sur la structure des atomes. On peut remarquer cependant que toute hypothèse qui est d'accord avec la seconde loi de la thermodynamique doit nécessairement conduire à la relation $\varepsilon = h\nu$. En effet, comme je l'ai déjà dit dans cette discussion, cette relation est exigée par le principe de Carnot.

Je me permettrai encore une remarque sur l'objection que M. Planck a faite au modèle de Haas; M. Planck trouve une difficulté dans la circonstance que les vibrations à l'intérieur de la sphère positive pourraient avoir une énergie aussi petite qu'on veut. Il me semble que, tant que les trajectoires des électrons ne dépassent pas la surface de la sphère, il n'y aurait pas d'absorption du tout. Le corps serait diathermane et, dans un tel corps, les vibrations pourraient très bien avoir des amplitudes beaucoup plus petites que celle qui correspond à l'élément d'énergie.

M. Brillouin indique un modèle dans lequel les discontinuités d'énergie sont obtenues par une distribution discontinue de charges électriques, en faisant appel seulement aux conventions *auxquelles nous sommes habitués*, celles de distributions de forme invariable, quoique pénétrables. Le modèle est formé de couches doubles sphériques dont le feuillet positif a le plus petit rayon; si la charge de chaque feuillet de la couche double est proportionnelle au cube du rayon, la période du mouvement d'un électron mobile sur une sphère, entre les deux feuillets d'une

quelconque des couches doubles, est la même; l'ensemble de ces couches doubles, avec un seul électron mobile à volonté dans l'épaisseur de l'une quelconque des couches doubles, constitue un résonnateur à une seule période propre. Le champ est nul à l'intérieur du feuillet le plus petit, entre chaque feuillet et le suivant, et au dehors du plus grand feuillet. Si les rayons moyens des feuillets sont $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \ldots$, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique de l'électron dans l'espace étroit compris entre les deux couches du feuillet augmentent d'une même quantité en passant d'un feuillet au suivant. Enfin, si les rayons sont proportionnels à la racine carrée de la période T, les sauts d'énergie sont proportionnels à la fréquence $\left(\varepsilon_n = \pm A\sqrt{\frac{n^3}{T}}, R_n = B\sqrt{nT}\right)$. Ce modèle n'a d'autre intérêt que de ramener les discontinuités d'énergie, qui ne nous sont pas familières, à des discontinuités de structure qui nous sont familières, sans être plus compréhensibles. Le modèle de Haas ou le nouveau modèle discontinu, ne peuvent accumuler qu'une quantité finie d'énergie. Physiquement, il n'est pas imaginable qu'un seul résonnateur puisse posséder même une petite fraction de l'énergie solaire. Lors donc que la quantité d'énergie à répartir est énorme, un très grand nombre de configurations doivent être exclues du calcul des probabilités comme rigoureusement irréalisables; il en résulte une évaluation de probabilité où intervient l'énergie maximum que puisse posséder un résonnateur unique. La discussion de cette expression nouvelle éloignerait trop du sujet actuellement débattu pour trouver place ici.

M. Sommerfeld. — A propos de l'hypothèse de M. Haas, je voudrais remarquer que la connexion quantitative entre $h$ et les dimensions des molécules résulte aussi de l'hypothèse des éléments d'action qui est beaucoup plus générale que ce modèle particulier (*voir* § IV de mon Rapport). Seulement, dans cette hypothèse, la connexion se limite à un domaine d'oscillations ultraviolettes, et n'apparaît donc pas comme un fait fondamental. Quant à moi, je préfère une hypothèse générale sur $h$ à des modèles particuliers d'atomes.

M. Lorentz. — M. Sommerfeld ne nie pas qu'il y ait une

relation entre la grandeur de la constante $h$ et les dimensions des atomes (sphères positives de Thomson). On peut exprimer cela de deux manières : la constante $h$ est déterminée par ces dimensions (Haas), ou bien les dimensions qu'on attribue aux atomes dépendent de la grandeur de $h$. Je n'y vois pas de grande différence.

M. Langevin. — Le modèle de M. Haas présenterait l'inconvénient de conduire à une absorption variable avec l'intensité du rayonnement. Aux faibles intensités, il semble que les électrons oscilleraient avec une faible amplitude autour du centre de l'atome, sans qu'aucun puisse sortir, et cela ne conduirait à aucune absorption quand le régime permanent serait établi.

M. Lorentz. — M. Langevin a parfaitement raison; non seulement le coefficient d'absorption, mais même l'indice de réfraction dépendrait de l'intensité des rayons. C'est là une difficulté très grave, que j'aurais dû signaler.

M. Langevin. — L'argument qu'invoque actuellement M. Planck contre le modèle de M. Haas est précisément celui qu'il a lui-même cherché à éviter en admettant la continuité de l'absorption. S'il n'est pas nécessaire que le résonnateur renferme toujours un nombre entier d'éléments d'énergie, le modèle de M. Haas échappe à l'argument qu'invoque M. Planck.

La discontinuité qui se produit au moment où l'électron sort d'un atome pour devenir libre et entrer dans la sphère d'action d'un autre suffirait peut-être pour rendre inapplicables les équations de Hamilton.

M. Planck. — Je ne crois pas. La force attractive d'une sphère positive uniforme sur un électron est une fonction *continue* de la distance au centre (proportionnelle à cette distance pour l'intérieur de la sphère et en raison inverse du carré pour l'extérieur), et dans ce cas, les équations de Hamilton sont pleinement applicables.

M. Langevin. — Je suis d'accord qu'une semblable discontinuité ne doit pas suffire pour modifier les équations de Hamilton.

M. Nernst. — Il me semble qu'il serait important au point de vue théorique de faire intervenir, en dehors du modèle de résonnateur de M. Planck, l'hypothèse d'une particule électrisée assu-

jettie à rester à distance constante d'un point fixe, ou à se mouvoir sur la surface d'une sphère. Tandis que le cas du résonnateur de Planck semble réalisé dans les éléments monoatomiques solides, le nôtre interviendrait, par exemple, conformément à la théorie cinétique des gaz, dans la molécule d'acide iodhydrique aux températures peu élevées. Les lois du mouvement devraient ici aussi être indépendantes de la charge électrique de la particule.

M. Hasenöhrl. — Avec le modèle d'oscillateur de M. Nernst, la période n'est pas indépendante de l'énergie; si les éléments d'extension en phase sont égaux, les éléments d'énergie ne sont plus égaux et *vice versa*. Laquelle de ces deux alternatives M. Nernst veut-il choisir, des éléments d'action égaux ou des éléments d'énergie égaux? Le premier choix me semble être la réalisation la plus naturelle des idées de M. Planck.

M. Nernst. — Les lois du mouvement de ce modèle d'oscillateur sont déterminées, selon moi, par la condition de ne conduire à aucune contradiction avec les lois expérimentales du rayonnement thermique. La théorie cinétique actuelle des gaz polyatomiques conduit naturellement aussi à la loi de Rayleigh et doit par conséquent être modifiée.

M. Wien. — La difficulté de la première théorie de Planck consiste dans le temps considérable d'accumulation qui serait nécessaire pour qu'un oscillateur puisse recevoir un élément d'énergie entier dans le cas des radiations faibles; mais, si grandes que soient les difficultés, on ne peut pas dire que le développement de cette théorie soit impossible, et peut-être pourrait-il être facilité par l'introduction de résonnateurs accouplés?

M. Planck. — Je ne pense pas qu'il soit possible d'éviter la difficulté de l'absorption d'un quantum d'énergie tout entier en considérant un assemblage de plusieurs oscillateurs élémentaires, si l'on suppose que l'échange de l'énergie entre les oscillateurs se fait par rayonnement; car à des basses températures, le rayonnement est si faible que, dans le cas d'un assemblage d'oscillateurs, aussi bien que dans celui d'un oscillateur unique, il faudrait pour l'absorption d'un quantum, un temps beaucoup trop grand pour être compatible avec une absorption instantanée, et, cependant,

on doit regarder comme très probable que les échanges d'énergie peuvent se faire par rayonnement seul, même à de basses températures. Du reste, le rayonnement noir est tout à fait indépendant de la constitution des oscillateurs situés dans le champ de rayonnement, c'est-à-dire qu'il serait le même avec des oscillateurs isolés ou réunis en assemblage.

M. Poincaré. — S'il n'y avait que des résonnateurs fixes, de façon que le principe de Doppler ne pût intervenir, et l'éther, il ne pourrait y avoir échange d'énergie entre des radiations de période différente. La distribution de l'énergie dans le spectre ne serait pas altérée, et ne pourrait tendre vers une loi déterminée. Il faut donc admettre des échanges entre des résonnateurs de période différente par un autre mécanisme. Si cet échange se fait sans intermédiaire entre deux résonnateurs de fréquences $\nu$ et $\nu_1$, la quantité d'énergie cédée par l'un à l'autre devrait être à la fois multiple de $h\nu$ et de $h\nu_1$, ce qui en général est impossible; s'il y a un intermédiaire, qui serait par exemple les atomes de la matière ordinaire, il faudrait, pour échapper à la même difficulté, que l'énergie de cet intermédiaire pût varier d'une façon quelconque.

M. Planck. — Les intermédiaires pourraient être les électrons.

M. Langevin. — L'hypothèse que l'énergie du résonnateur peut varier seulement par degrés discontinus n'est peut-être pas nécessairement liée à l'application du principe sous la forme où l'énonce M. Planck. Peut-être ne faut-il pas trop se préoccuper des difficultés qui résultent de cette hypothèse particulière.

M. Poincaré. — Dans la nouvelle théorie de M. Planck, où l'absorption est continue, où l'émission seule est discontinue, et où l'énergie d'un résonnateur est représentée par

$$nh\nu + \rho,$$

M. Planck représente la probabilité pour que l'énergie ait cette valeur, par $N_{n\rho}$, et il montre que ce nombre est indépendant de $\rho$. Pour cela, il s'appuie sur ce fait que, par l'effet de l'absorption, cette énergie entre $nh\nu$ et $(n+1)h\nu$ varie proportionnellement au temps. Mais il est nécessaire d'admettre d'autres causes de la variation de l'énergie, par échange entre deux résonnateurs de

période différente, soit directement, soit par l'intermédiaire des électrons ou des atomes pondérables. Il n'y a aucune raison de croire que dans ces conditions, l'énergie variera encore proportionnellement au temps?

M. Planck. — Tant qu'un oscillateur ne fait qu'absorber de l'énergie rayonnante, son énergie augmente proportionnellement au temps. Quand il échange de l'énergie par un choc avec un atome ou un électron, nous ne savons actuellement rien de plus précis sur les lois qui régissent ces échanges. Je ne doute cependant pas qu'il soit possible de développer la théorie de manière à en tenir compte et à montrer qu'il n'en résulte aucun changement dans la valeur de l'entropie d'un système d'oscillateurs.

Mme Curie. — M. Planck suppose-t-il que l'émission d'un élément d'énergie se fait de manière instantanée? Il paraît impossible dans ce cas de conserver les équations de Maxwell même pour le vide.

M. Lorentz. — L'émission peut avoir lieu pendant un grand nombre de vibrations.

Mme Curie. — On peut alors chercher à imaginer des mécanismes qui permettraient d'interrompre cette émission. Il est probable d'ailleurs que ces mécanismes ne seraient pas à notre échelle et seraient comparables aux *démons* de Maxwell : ils permettraient d'obtenir des écarts à partir des lois du rayonnement prévues par la statistique comme les démons de Maxwell permettent d'obtenir des écarts à partir des conséquences du principe de Carnot.

M. Poincaré cite l'exemple de la décharge d'un oscillateur de Hertz qui se déclanche instantanément, mais dure un certain temps.

M. Planck. — Quand l'émission d'un oscillateur se produit par *quanta*, les équations de Maxwell conservent leur validité pour l'espace environnant à distance suffisante de l'oscillateur, mais elles doivent être modifiées pour l'intérieur de l'oscillateur et pour son voisinage immédiat (on peut supposer, par exemple, que la vitesse de propagation à l'intérieur de l'oscillateur est beaucoup

plus petite que dans le vide). L'hypothèse des *quanta* ne dit rien sur la localisation du quantum d'énergie dans l'espace; il peut s'étendre sur un grand nombre de longueurs d'onde. Seul doit être bien défini l'instant où le quantum d'énergie commence à être rayonné par l'oscillateur.

M. Einstein. — Si un oscillateur émet d'une façon différente de celle qui correspond à la première théorie de M. Planck, il s'ensuit l'abandon des équations de Maxwell au voisinage de l'oscillateur; car en appliquant les équations de Maxwell au champ quasi statique du dipôle oscillant, on arrive nécessairement à l'émission de l'énergie sous forme d'ondes sphériques.

M. Nernst. — La nouvelle hypothèse de M. Planck ne rendrait-elle pas nécessaire que les atomes soient encore en mouvement au zéro absolu et, par conséquent, que les corps solides doivent avoir encore à ce moment une tension de vapeur?

M. Planck. — La tension de vapeur devrait être nulle au zéro absolu, même si les atomes conservent de l'énergie, parce que l'émission d'énergie ne peut avoir lieu que par quanta et qu'aucun quantum entier n'est présent.

M. Sommerfeld. — Je crois qu'on doit considérer l'hypothèse des *quanta* d'émission ainsi que l'hypothèse initiale des *quanta* d'énergie, plutôt comme une forme d'explication que comme une réalité physique.

Je crois, en particulier, avoir pu trouver une contradiction (*voir* la fin de mon Rapport) entre la nouvelle hypothèse de M. Planck et les données expérimentales sur les rayons de Röntgen.

M. Kamerlingh Onnes. — Il me semble que le résultat de M. Planck peut s'exprimer comme il suit : si l'on calcule la température à laquelle l'énergie cinétique d'une molécule gazeuse est égale à l'énergie moyenne d'un vibrateur, ce vibrateur ne pourra pas, pour ainsi dire, abaisser sa température intérieure au-dessous d'une certaine valeur. Pour des périodes comme celles de l'argent, par exemple, où $\frac{h\nu}{2} = \frac{1}{2} k\beta\nu$ et $\beta\nu = 200°$ Kelvin, cette température intérieure serait d'environ 100° Kelvin. Pour les chaleurs spécifiques où l'on ne s'occupe que de l'augmentation d'énergie, la

valeur de cette température constante n'intervient pas, mais il y a d'autres phénomènes, par exemple la conductivité électrique, qui conduiraient à imaginer des vibrateurs dont la température s'abaisserait jusqu'à zéro, avant que la température moyenne n'eût elle-même cette valeur. On a utilisé cette conception pour prédire que la résistance du mercure deviendrait à peu près nulle un peu au-dessous de 4° (degrés Kelvin) et qu'elle resterait nulle à des températures encore plus basses. Le phénomène serait difficile à expliquer avec la nouvelle formule.

M. Lorentz prie M. Planck d'indiquer la manière dont il veut modifier les équations fondamentales de la théorie des électrons.

M. Plank. — Je ne puis apporter une théorie précise. S'il faut cependant dire quelque mots sur la direction dans laquelle je crois qu'il est possible d'introduire la modification nécessaire pour mettre les équations de l'électrodynamique en accord avec la théorie des *quanta*, j'émettrai l'hypothèse suivante : les équations ordinaires du champ électromagnétique sont exactes en dehors de l'oscillateur linéaire, mais entre deux émissions, les vibrations de l'oscillateur lui-même sont régies en fonction du temps par l'équation simple

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+nx=ef_x.$$

M. Langevin. — Il faut remarquer qu'en renonçant dans l'équation du mouvement de l'électron au terme donnant la réaction de rayonnement, on perd le bénéfice d'une concordance remarquable signalée par M. Lorentz entre l'amortissement traduit par ce terme et la limite expérimentale des interférences. Il serait difficile d'admettre que ce terme doit intervenir quand l'électron émet, et disparaître quand l'électron absorbe.

M. Wien. — Dans l'hypothèse d'un très petit amortissement, on retrouve cette difficulté d'avoir affaire à un très grand temps d'accumulation; un amortissement particulièrement petit devrait alors être regardé comme une circonstance statistiquement très rare; tandis que d'ordinaire l'amortissement, petit par lui-même, serait beaucoup augmenté par les chocs des molécules avec les électrons, suivant la conception de Lorentz. L'amortissement par

rayonnement disparaît si l'oscillateur ne peut émettre que des quanta d'énergie.

M. Sommerfeld. — Le terme d'amortissement en $\frac{d^3x}{dt^3}$ dépend moins de ce qui se passe à l'intérieur de l'électron que, par exemple, le terme d'inertie en $\frac{d^2x}{dt^2}$, car le premier est indépendant de la grandeur de l'électron. On devrait alors se défier du terme d'inertie plutôt que du terme d'amortissement.

M. Wien. — Si l'on suppose que le terme d'émission pour l'oscillation d'un électron disparaît et qu'on doive mettre à sa place le quantum d'émission, il faudrait admettre que même dans le cas où un électron est en vibration sous une force extérieure connue, l'émission dont il est le centre se fait par quanta. Cela nous mettrait en contradiction avec les équations de Maxwell, même si l'on convient de ne les appliquer qu'à l'extérieur de l'électron. Il faudrait donc abandonner les équations de Maxwell, pour l'intérieur de l'atome.

M. Lorentz. — Il me semble qu'on ne doit pas attacher trop d'importance à la circonstance que la constante $h$ a les dimensions d'une *action*. Elle a aussi les dimensions de la grandeur $\frac{e^2}{V}$, si l'on entend par $e$ une charge électrique mesurée en unités électrostatiques. On pourrait donc, dans la formule du rayonnement noir, remplacer $h$ par cette expression $\frac{e^2}{V}$. Si l'équation nous avait été présentée sous la forme qu'elle prend alors, nous aurions été portés à penser que l'élément universel que nous cherchions devrait être, non pas une certaine action, mais une certaine charge électrique.

Du reste, je reconnais volontiers que le succès de la théorie parle en faveur d'une constante qui représente une action.

M. Planck. — Je ne puis, en principe, qu'être d'accord sur ce point. J'ai été conduit surtout à considérer la grandeur $h$ comme une constante universelle indépendante par le rôle qu'elle joue dans l'expression de la probabilité. Il est parfaitement possible, à mon avis, qu'une connaissance plus précise des lois élémentaires de la dynamique conduise à relier $h$ à $e$ et V ou inversement $e$ à $h$ et V.

M. Lorentz. — Peut-on tirer une ligne de démarcation entre les actions physiques et chimiques? N'y a-t-il pas, au contraire, une transition continue d'un domaine à l'autre?

M. Nernst. — On pourrait peut-être dire que les forces chimiques sont d'un autre ordre de grandeur que les forces ordinaires de cohésion. Par exemple, dans l'eau, on doit penser que la force avec laquelle les atomes sont réunis dans une molécule est beaucoup plus grande que celle qui correspond à la chaleur de combustion de l'hydrogène.

M. Kamerlingh Onnes. — Il me semble pourtant qu'il y a un passage continu des forces chimiques aux forces physiques. On peut, dans cet ordre d'idées, rappeler que la force de cohésion de Van der Waals peut être conçue comme le résultat des forces qui s'exercent quand deux molécules se rencontrent dans un liquide, puis considérer que dans le cas d'une solution d'ammoniac dans l'eau, la théorie de Van der Waals relative aux mélanges (quoique avec un grand $a_{12}$ qui peut-être est à diviser en deux parties) peut être appliquée. De la même manière, l'ordre de grandeur est le même pour la chaleur latente de vaporisation et pour la chaleur de formation de l'eau.

LA

# THÉORIE CINÉTIQUE

ET LES

## PROPRIÉTÉS EXPÉRIMENTALES DES GAZ PARFAITS;

PAR M. MARTIN KNUDSEN.

### I. — HYPOTHÈSES FONDAMENTALES.

Un gaz pur se compose de molécules en mouvement et toutes de même masse $m$.

Il s'exerce des actions notables entre deux molécules seulement lorsque leur distance est devenue, par suite du mouvement, inférieure à une certaine limite qui, pour les gaz parfaits, est négligeable par rapport aux parcours qu'effectuent les molécules pendant qu'elles sont soumises à des actions insensibles.

### II. — MASSE ET VITESSE DES MOLÉCULES.

La loi d'Avogadro donne les valeurs relatives que doit avoir la masse $m$ pour les différents gaz. Si chaque unité de volume d'un gaz contient en moyenne N molécules, la densité du gaz est $\rho = Nm$; d'après la loi d'Avogadro, N et par suite $\frac{\rho}{m}$ a la même valeur pour tous les gaz sous la même pression et à la même température, de sorte que $m$ doit être supposée proportionnelle à la masse d'une molécule-gramme.

Si la pression du gaz est $p$, les hypothèses fondamentales conduisent, par application des lois générales du choc à la relation

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{c^2}$$

pour un gaz en repos, où $\overline{c^2}$ est la valeur moyenne des carrés des vitesses des molécules. Par comparaison avec l'équation d'état empirique

$$\rho = p\rho_0 \frac{273}{T},$$

où T est la température absolue et $\rho_0$ la densité du gaz pour une pression de une dyne par centimètre carré et à la température de 273° absolus, on obtient

$$\overline{c^2} = \frac{3}{\rho_0} \frac{T}{273}.$$

Cette équation détermine entièrement, pour un gaz parfait, la valeur de $\overline{c^2}$, sur laquelle nous n'avons fait aucune hypothèse. On n'en peut rien conclure sur les valeurs particulières de $c$ puisque l'équation précédente est exacte quelle que soit la loi de répartition des vitesses.

D'après les diverses déductions théoriques de la loi de répartition de Maxwell, on doit considérer celle-ci comme la seule possible, et par conséquent la seule à faire intervenir dans les calculs pour un gaz en repos et en équilibre de température.

Quand $\overline{c^2}$ est déterminé par une mesure de température, on peut donc considérer aussi $\overline{c}$ comme connu puisqu'on sait quelle fraction du nombre total des molécules possède une vitesse comprise dans un domaine déterminé.

Comme la loi de Dalton se déduit immédiatement des hypothèses fondamentales, on voit que la théorie peut être étendue aux mélanges si les hypothèses sont vérifiées pour chacun des constituants.

On voit par ce qui précède que l'équation d'état, la loi d'Avogadro, la loi de Dalton, la loi de répartition de Maxwell peuvent conduire à une détermination précise des quantités fondamentales de la théorie cinétique, en particulier des masses relatives des molécules et de leurs vitesses, mais qu'une vérification de l'exactitude de la théorie doit être cherchée dans d'autres propriétés des gaz.

### III. — CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Par suite des hypothèses fondamentales, l'énergie de translation des molécules contenues dans $1^g$ du gaz doit être $\frac{1}{2}\overline{c^2}$. Si cette

forme d'énergie est la seule présente qui puisse être modifiée par un changement de température, la chaleur spécifique à volume constant doit être

$$c_v = \frac{3}{2}\frac{1}{2\sqrt{3}\rho_0},$$

et comme

$$c_p - c_v = \frac{1}{2\sqrt{3}\rho_0},$$

on doit avoir

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}.$$

Cette conséquence de la théorie s'est trouvée vérifiée expérimentalement pour les gaz monoatomiques : on a donc obtenu ainsi une confirmation de l'exactitude de la théorie. Pour les autres gaz, $\frac{c_p}{c_v}$ est inférieur à $\frac{5}{3}$, d'où l'on conclut que les molécules polyatomiques possèdent une énergie interne dont une partie au moins varie avec la température, et que le rapport entre cette partie et l'énergie de translation est indépendant de la température, au moins dans de larges limites.

On remarquera que la valeur théorique de la chaleur spécifique a été obtenue sans introduction d'aucune hypothèse sur les actions mutuelles des molécules du gaz. Nous allons examiner maintenant tout d'abord une série de propriétés dont la théorie peut se développer sans exiger non plus d'hypothèses particulières sur les actions mutuelles, après quoi nous passerons rapidement sur celles qui, comme la viscosité, la diffusion et la conductibilité calorifique, font au contraire intervenir la loi d'action.

## IV. — L'EFFUSION MOLÉCULAIRE.

Une des conséquences les plus simples des hypothèses fondamentales est que la masse G d'un gaz qui sort pendant le temps $\tau$, en régime permanent, à travers une ouverture de surface A, d'un espace où la pression est $p'$ vers un espace où la pression est $p''$, est, quand on peut négliger les actions mutuelles des molécules et en employant les unités absolues,

$$(1) \qquad G = A\tau\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\rho_0}\sqrt{\frac{273}{T}}(p' - p'').$$

La mesure de l'écoulement par une ouverture de surface $A = 3,21 \times 10^{-6}\,cm^2$ a donné, sous de faibles pressions, le rapport $\frac{G\ observé}{G\ calculé}$ égal à 0,978 pour l'hydrogène, 0,981 pour l'oxygène et 0,947 pour le gaz carbonique. Une autre série avec $A = 66 \times 10^{-6}\,cm^2$ a donné pour ce même rapport 1,023 avec l'hydrogène et 1,039 avec l'oxygène. Les écarts de ces nombres à partir de l'unité s'expliquent par les erreurs expérimentales sur la mesure de A et sur la mesure des pressions par la jauge de M. Leod.

D'autre part, une série de mesures de l'effusion moléculaire de la vapeur de mercure, pour des températures comprises entre 0° et 46°, a conduit à une variation de la tension maxima de vapeur du mercure conforme à celle qui a été observée antérieurement par d'autres méthodes pour des températures plus élevées. Si l'on voulait soumettre la loi d'effusion moléculaire et par suite la loi de répartition de Maxwell à une vérification plus précise, il serait utile d'effectuer les mesures de pression au moyen du manomètre à fil chauffé.

## V. — PRESSION MOLÉCULAIRE THERMIQUE ET COURANT MOLÉCULAIRE THERMIQUE.

Si l'on peut négliger les chocs mutuels entre molécules, la théorie montre que la condition d'équilibre entre deux récipients contenant un même gaz à des températures absolues T′ et T″ et communiquant par une ouverture percée dans une plaque mince est

$$\frac{p'}{p''} = \sqrt{\frac{T'}{T''}}.$$

Si les pressions ne vérifient pas cette relation, il se produit un courant de gaz à travers l'ouverture jusqu'à ce que la condition d'équilibre soit remplie. Pour déduire cette conséquence de la théorie, il n'est pas nécessaire d'admettre la loi de répartition de Maxwell pour un gaz en repos.

La condition d'équilibre n'a pas été vérifiée expérimentalement dans le cas indiqué, mais l'expérience montre qu'elle est exacte lorsqu'il y a variation continue de température le long d'un tube

ou à travers une substance poreuse placée entre les deux récipients. Par exemple, la mesure faite avec une substance poreuse a donné $\frac{p'}{p''} = 1,320$ alors que $\sqrt{\frac{T'}{T''}}$ a été mesurée également à $1,329$. Une série de mesures faites avec des tubes de verre a donné la même concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales.

## VI. — LE MANOMÈTRE ABSOLU.

Toujours quand on peut négliger les chocs mutuels, la théorie montre que deux plaques égales de surface A et de températures peu différentes T′ et T″, placées l'une en face de l'autre, doivent se repousser avec une force F déterminée en fonction de la pression du gaz par

$$F = \frac{p}{2}\left(\sqrt{\frac{T'}{T''}} - 1\right)A. \qquad (2)$$

L'expérience a montré que cette expression de la force radiométrique est exacte pour l'hydrogène, l'oxygène, le gaz carbonique et la vapeur de mercure; il en est ainsi probablement aussi pour les autres gaz et vapeurs.

## VII. — COURANT MOLÉCULAIRE DANS LES TUBES.

Dans les mêmes conditions, la théorie donne pour la masse G d'un gaz qui passe pendant le temps $\tau$ à travers un tube cylindrique de longueur L et de rayon R d'un récipient où la pression est $p'$ dans un autre où la pression est $p''$,

$$G = k\tau\sqrt{\rho_0}\sqrt{\frac{273}{T}}\frac{R^3}{L}(p' - p''), \qquad (3)$$

où $k$ est une constante numérique dont la valeur dépend de la loi de répartition des vitesses et de la manière dont les molécules du gaz se réfléchissent sur la paroi du tube. On obtient un accord complet entre la théorie et l'expérience en admettant la loi de répartition de Maxwell et une *diffusion* complète des molécules du gaz par la paroi du tube (la loi de Lambert). Dans une expérience

particulièrement soignée, on a trouvé le rapport $\frac{G\ \text{observé}}{G\ \text{calculé}}$ égal à 1,009 pour l'hydrogène.

*On peut donc considérer la loi de réflexion diffuse comme démontrée par l'expérience.*

Dans une autre série de recherches, on a fait varier $\rho_0$, R, L, $p'$ et $p''$ et vérifié l'exactitude de la formule (3) dans des conditions très diverses.

## VIII. — LA CONDUCTION THERMIQUE MOLÉCULAIRE.

Dans les conditions où les chocs entre molécules sont assez rares pour ne jouer aucun rôle, la théorie montre que la quantité de chaleur, mesurée en ergs, qui est transportée par les molécules en $\tau$ secondes entre deux plaques parallèles de surface A et de températures absolues $T_1$ et $T_2$ est

$$Q = A\tau(T_1 - T_2)p\varepsilon. \tag{4}$$

Dans l'hypothèse d'un échange parfait d'énergie au moment des chocs des molécules du gaz contre les plaques (absolument dépolies), la théorie donne pour la conductibilité thermique moléculaire $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2}{27\pi\rho_0 T}}\,\frac{c_p + c_v}{c_p - c_v}.$$

L'expérience montre que la quantité de chaleur réellement échangée, Q', est égale à $kQ$ où $k$ est une constante pour un gaz et pour des plaques données, mais varie avec le degré de poli des plaques et diffère d'un gaz à l'autre pour des plaques incomplètement dépolies.

La constance de $k$ constitue une vérification de l'exactitude de la théorie et les écarts de $k$ à partir de l'unité montrent que les échanges d'énergie entre les molécules d'un gaz et une paroi solide sont généralement imparfaits pour un choc unique. Il résulte de ces expériences que, si $\overline{c^2}$ représente l'énergie moyenne des molécules pour le gaz en équilibre thermique avec la paroi solide, $\overline{c_1^2}$ pour les molécules qui viennent frapper cette paroi et $\overline{c_2^2}$ pour

celles qui s'éloignent de la paroi après choc, on a

$$\frac{\overline{c_2^2} - \overline{c_1^2}}{c^2 - \overline{c_1^2}} = a,$$

où $a$ est une constante, le coefficient d'accommodation, caractéristique des échanges d'énergie entre un gaz et un corps solide donnés. On trouve par exemple que, pour l'hydrogène et le verre ou le platine ordinaires, on a $a = 0,26$ tandis que l'hydrogène et le platine fortement platiné donnent $a = 0,71$. Pour l'oxygène et le platine fortement platiné, $a = 0,96$; pour l'oxygène et le verre, $a = 0,72$.

Si l'on suppose que pour les molécules polyatomiques le coefficient d'accommodation est le même pour l'énergie de translation et pour l'énergie interne de la molécule, on peut déduire le rapport des chaleurs spécifiques de la mesure de $\varepsilon$, ce qui, d'après les recherches de Nernst, peut être particulièrement intéressant aux basses températures et aux faibles pressions.

## IX. — PRESSION MOLÉCULAIRE SUR UN CORPS EN MOUVEMENT.

En l'absence de chocs entre molécules, la résistance K qui s'oppose au mouvement d'une plaque en mouvement dans le gaz avec une faible vitesse $v$ est donnée par la théorie comme égale à

$$K = k\sqrt{\frac{273}{T}}\Lambda p\sqrt{\rho_0}v. \tag{5}$$

Si la normale à la plaque fait avec la direction du mouvement l'angle $x_1$, le coefficient numérique $k$ prend la valeur

$$k = \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\left(1 + \frac{25 - 4a_1}{9}\cos^2 x_1\right). \tag{6}$$

Pour établir cette formule, il est nécessaire d'introduire un coefficient d'accommodation $a_1$ pour l'énergie de translation. Si $x_1 = 0$, il vient

$$k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{17 - 2a_1}{9}.$$

On voit que l'étude du mouvement d'une plaque dans la direc-

tion normale à son plan donne le moyen de déterminer expérimentalement le coefficient d'accommodation $a_1$ pour l'énergie de translation seule, et qu'on peut espérer obtenir ainsi une comparaison entre $a_1$ et le coefficient global d'accommodation $a$.

Pour une sphère de rayon R, K prend la valeur

$$K = 8\sqrt{2\pi}R^2\frac{13-a_1}{27}\sqrt{\frac{27}{T}}p\sqrt{\rho_0 v}. \qquad (7)$$

Une série de mesures faites sur des sphères de verre avec $R = 0^{cm},389$ a donné $a_1 = 0,68$ dans l'air, tandis que le coefficient global d'accommodation $a$ a été trouvé, par des mesures de conductibilité thermique, égal pour l'oxygène à 0,72. Ceci rend probable l'égalité de $a$ et de $a_1$, sans cependant qu'on puisse en retirer une certitude.

## X. — ÉCARTS A PARTIR DES FORMULES PRÉCÉDENTES.

L'effusion moléculaire est le seul des phénomènes étudiés qui, par sa nature même, nous ait fourni une vérification quantitative de la théorie sous sa forme la plus simple, caractérisée par la variation des vitesses moléculaires avec la température et leur répartition suivant la loi de Maxwell. Les recherches indiquées dans les paragraphes VI à IX ont montré que les formules données ne sont exactes que dans un domaine limité et doivent être considérées comme correspondant à des lois limites; pour des dimensions données de l'appareil de mesure sous une pression donnée, les écarts à partir de la loi limite représentent une fraction déterminée de la grandeur mesurée.

Ces écarts s'expliquent immédiatement par le fait que le nombre des molécules par unité de volume augmente avec la pression sous température constante, et que les changements de vitesse des molécules dus aux chocs mutuels cessent d'être négligeables par rapport aux changements dus aux chocs contre les parois.

L'expérience montre par exemple que, si l'on augmente le rapport entre le diamètre de l'ouverture et le chemin moyen des molécules, l'effusion moléculaire se transforme progressivement dans le phénomène connu depuis longtemps de l'effusion ordinaire.

La pression thermique moléculaire dans le tube disparaît aussi progressivement lorsque le rapport $\frac{R}{\lambda}$ entre le rayon du tube et le chemin moyen augmente. Pour de petites valeurs de ce rapport, on trouve, dans l'état d'équilibre, la relation suivante entre les pressions et les températures en deux points (1) et (2) d'un tube cylindrique

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Quand $\frac{R}{\lambda}$ augmente, cette relation se transforme progressivement dans la suivante

$$p_1^2 - p_2^2 = c\,\frac{T_1^2 - T_2^2}{273^2}, \tag{8}$$

où la grandeur $c$ dépend du rayon R, de la viscosité $\eta_0$ à la température du zéro centigrade, de la masse moléculaire du gaz ou de la densité $\rho_0$ et de la constante C de Sutherland de la manière suivante :

$$c = 7{,}4\left(\frac{1+\frac{C}{273}}{1+\frac{C}{T}}\right)^2 \frac{\eta_0^2}{\rho_0 R^2}.$$

Cette relation à été confirmée par des expériences faites sur l'hydrogène et l'oxygène.

Si un tube étroit et un tube large forment un circuit fermé, une différence de température entre les deux points de raccordement produit un courant permanent de gaz dans le circuit qui va dans le tube étroit de l'extrémité froide vers l'extrémité chaude. Inversement, si l'on envoie un courant de gaz à travers un tube étroit ou une substance poreuse, il peut se produire une chute de température. Dans un tube de verre empli de coton de verre, on a observé les chutes de température $\Delta t$ suivantes, dans le régime permanent obtenu en maintenant aux extrémités les pressions constantes $p_1$ et $p_2$ :

| Hydrogène. | | | Air. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $p_1$ en mm Hg. | $p_2$ en mm Hg. | $\Delta t$ en degrés. | $p_1$. | $p_2$. | $\Delta t$. |
| 2,6 | 0,06 | 0,07 | 2.5 | 0,04 | 0,03 |
| 5,6 | 0,12 | 0,11 | 8,9 | 0,07 | 0,06 |
| 83,3 | 1,5 | 0,65 | 93,5 | 1.10 | 0,18 |
| 121 | 3,6 | 0,73 | 159,4 | 2,34 | 0,10 |
| 154 | 4,5 | 0,74 | | | |
| 171 | 11,0 | 0,62 | | | |
| 320 | 21,0 | 0,12 | | | |

A la sortie du tampon de coton, le gaz reprend la température qu'il avait à l'entrée, de sorte qu'aucun effet Joule-Thomson appréciable ne se produit. Les mesures précédentes n'ont d'ailleurs qu'une signification relative parce que les échanges de chaleur avec l'extérieur se faisaient dans des conditions mal définies. On voit cependant que l'effet est beaucoup plus grand dans l'hydrogène que dans l'air, et que pour ces deux gaz, il passe par un maximum pour une certaine pression.

La formule (3) pour le courant moléculaire montre que le débit de gaz ne dépend pas de la pression moyenne $\frac{p'+p''}{2}=\overline{p}$. Si le rapport entre le rayon du tube et le chemin moyen augmente, la pression moyenne $\overline{p}$ et la viscosité $\eta$ prennent progressivement de l'influence. L'expérience a montré que pour toutes les valeurs de ce rapport, le débit G de gaz est bien représenté par la formule

$$G=\left(a\overline{p}+b\frac{1+c_1\overline{p}}{1+c_2\overline{p}}\right)(p'-p'')\pi, \tag{9}$$

où

$$a=\frac{\pi}{8}\frac{\rho_0}{\eta_1}\frac{R^2}{L}\frac{273}{T}, \qquad b=\frac{4}{3}\sqrt{2\pi}\sqrt{\rho_0}\sqrt{\frac{273}{T}}\frac{R^3}{L},$$

$$c_1=2{,}00\frac{\sqrt{\rho_0}}{\eta_1}\sqrt{\frac{273}{T}}R, \qquad c_2=2{,}47\frac{\sqrt{\rho_0}}{\eta_1}\sqrt{\frac{273}{T}}R.$$

Pour une valeur constante de $p'-p''$, et des valeurs croissantes de $\overline{p}$ (et par conséquent du rapport entre le rayon du tube et le chemin moyen), G diminue d'abord, passe par un minimum, puis augmente. Le domaine dans lequel G diminue quand la pression augmente présente peut-être un intérêt particulier comme pouvant fournir des renseignements sur les actions mutuelles des molécules

par comparaison de l'expérience et de la théorie. La loi de réflexion des molécules gazeuses au moment des chocs contre la paroi doit être considérée comme connue et il reste à tenir compte des chocs mutuels dans le cas où leur nombre est petit mais pas évanouissant par rapport à celui des chocs contre les parois du tube.

Pour les grandes valeurs de $\overline{p}$, l'expression (9) devient identique à la formule de Poiseuille avec un terme correctif pour le glissement à la paroi.

Les expériences permettant la détermination du coefficient d'accommodation $a_1$ pour l'énergie de translation des molécules d'après l'équation (5) ont été étendues jusqu'à la pression atmosphérique. On a obtenu la formule empirique suivante pour la résistance K que subit une sphère de rayon R quand elle se déplace avec la vitesse $v$ dans un gaz de viscosité $\eta_i$

$$K = 6\pi\eta_i R v \left(1 + A\frac{\lambda}{R}\right)^{-1}, \tag{10}$$

où $A = 0,68 + 0,35e^{-1,33\frac{R}{\lambda}}$, $\lambda$ (chemin moyen) étant défini par la relation

$$\lambda = \frac{1}{0,3\pi g67}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\frac{\eta_i}{p\sqrt{\rho_0}}\sqrt{\frac{T}{273}}.$$

On voit que la quantité A de la formule de Cunningham (10) ne doit pas être considérée comme constante, mais comme fonction de la pression et du rayon de la sphère. Les recherches de L.-W. Mc Keehan semblent confirmer ce résultat.

## XI. — FROTTEMENT INTÉRIEUR, DIFFUSION ET CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE.

Si l'on veut prévoir par la théorie cinétique les lois de variation des coefficients caractéristiques de ces phénomènes (viscosité $\eta_i$, coefficient de diffusion D, conductibilité calorifique K), les actions mutuelles entre les molécules prennent une importance essentielle. On a fait sur la nature de ces actions diverses hypothèses qui conduisent à l'explication des phénomènes en question et de l'invariabilité de $\eta_i$ et de K avec la pression. Il en résulte des preuves quantitatives de l'exactitude de la théorie.

Pour déduire des informations précises sur les actions mutuelles entre molécules à partir des valeurs expérimentales obtenues pour ces coefficients dans différents gaz à différentes températures, on fait généralement une hypothèse sur la loi de ces actions et l'on en compare les conséquences avec les résultats expérimentaux. Quelle que soit l'hypothèse, elle doit faire intervenir une grandeur indéterminée, chemin moyen, diamètre moléculaire ou distance à laquelle s'exerce une action mutuelle donnée, selon la nature de l'hypothèse. Cette grandeur se détermine ensuite par comparaison avec l'expérience, généralement par l'intermédiaire de $\eta$ parce que cette grandeur peut être mesurée avec plus de précision que D ou K; après quoi la valeur trouvée peut être utilisée pour calculer ces derniers coefficients. On cherche aussi souvent à éliminer cette grandeur indéterminée entre $\eta$, D et K.

Le résultat de ces recherches peut se résumer ainsi : l'hypothèse que les molécules se comportent comme des sphères élastiques n'agissant entre elles qu'au contact a donné (Jeans) $\frac{D\rho}{\eta} = 1,34$ et (O.-E Meyer) $\frac{K}{\eta c_v} = 1,6$ alors que l'expérience donne $\frac{D\rho}{\eta} = 1,41$ et $\frac{K}{\eta c_v} = 1,7$.

L'accord serait donc suffisant si cette hypothèse ne donnait pour $\eta$ une variation avec la température qui, pour tous les gaz, est en désaccord avec l'expérience.

L'hypothèse de Maxwell qui considère les molécules comme des centres de force se repoussant en raison inverse de la cinquième puissance de la distance donne pour $\eta$ une variation avec la température conforme à l'expérience pour les gaz dont la molécule contient beaucoup d'atomes. Pour les molécules mono- et diatomiques, il y a désaccord et, de plus, la valeur prévue pour le rapport $\frac{K}{\eta c_v}$ est une fois et demie plus grande que la valeur expérimentale.

La manière dont les gaz, quand la température et la pression cessent d'être convenables, s'écartent de l'état parfait, a conduit à supposer que la sphère d'action des molécules se compose de deux parties, une intérieure, siège d'actions répulsives, et une extérieure, siège d'actions attractives. La formule de Sutherland pour la variation de la viscosité avec la température a été obtenue dans l'hypothèse d'actions attractives et donne une bonne représen-

tation des faits quand les gaz ou vapeurs ne sont pas trop près de l'état saturé. Les valeurs trouvées expérimentalement pour la constante C de Sutherland, et par suite les actions attractives, sont différentes pour différents gaz, et semblent même pour quelques-uns (argon, hélium, hydrogène) diminuer avec la température et tendre vers zéro à la température de l'air liquide, ce qui est en désaccord avec l'hypothèse de départ.

Il semble que jusqu'ici aucune hypothèse sur les lois d'action mutuelle entre les molécules n'ait conduit à des résultats satisfaisants et que cette question très importante attende encore sa solution.

Il me paraît naturel d'admettre que les actions moléculaires qui déterminent les variations de la viscosité avec la température sont les mêmes qui, pour les pressions plus élevées, déterminent les écarts à partir de la loi des gaz parfaits, et qu'on peut trouver de ce côté des données expérimentales nombreuses pour la solution du problème. Ces données laissent cependant encore à désirer, et, en dehors des difficultés théoriques de la solution, il est regrettable en particulier que la conductibilité calorifique des gaz ne soit encore connue qu'avec une très faible précision.

## XII. — QUESTIONS A RÉSOUDRE.

Nous venons de constater de si nombreuses vérifications expérimentales de la théorie cinétique qu'il ne saurait être question de chercher à la remplacer par une autre. Il est seulement nécessaire de la compléter de manière à connaître exactement, dans tous les cas, les actions mutuelles entre les molécules semblables ou non, ainsi qu'entre des corps liquides ou solides et les molécules de leur vapeur ou d'autres gaz.

Alors qu'on peut considérer comme connu ce qui concerne la direction de réflexion des molécules gazeuses par les parois, nous ne possédons que des indications peu précises sur la vitesse de réflexion, grâce aux mesures du coefficient d'accommodation.

Pour obtenir également des renseignements plus précis sur les actions mutuelles des molécules gazeuses, il me semble nécessaire d'étudier d'abord les propriétés des gaz purs; avant tout, le frottement intérieur et la conductibilité calorifique.

Les résultats expérimentaux sur le frottement intérieur sont extrêmement nombreux, mais assez discordants. Il serait par suite désirable d'instituer une recherche d'ensemble portant sur les divers gaz et sur une série de vapeurs convenablement choisies, dans tout l'intervalle de température actuellement réalisable.

Les données concernant la conductibilité calorifique sont beaucoup plus rares et encore plus discordantes, et il me semble nécessaire de les compléter et de les améliorer par un examen systématique des divers gaz, pour diverses températures et sous diverses pressions et par une comparaison minutieuse des diverses méthodes.

Cette tâche me paraît trop importante et trop difficile pour être menée à bien par des travaux effectués en différents laboratoires par des procédés différents et il serait peut-être désirable d'en charger un des instituts où des recherches de ce genre pourraient être exécutées, ou de créer un nouvel institut pour la solution de cette question et d'autres dont s'occupe notre Conseil scientifique.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. KNUDSEN.

M. Nernst. — M. Nernst fait remarquer, à propos de la loi de répartition de Maxwell, que la loi des chocs doit être modifiée, même pour les gaz monoatomiques, en conséquence de la théorie des quanta, parce qu'en ne le faisant pas, il en résulterait un rayonnement inadmissible, si les molécules du gaz sont chargées; peut-être le résultat de Knudsen, d'après lequel, quand une molécule frappe une paroi solide, toutes les directions de réflexion ont une égale probabilité, nous en donne-t-il une idée. On pourrait se figurer que, quand deux molécules se choquent dans un gaz, elles tournent l'une autour de l'autre en cercles et se séparent après; il faudrait voir si, dans ces conditions, le calcul donnerait exactement la forme trouvée par Maxwell pour la loi de répartition des vitesses ou seulement une forme analogue.

M. Einstein. — S'il paraît certain que notre mécanique ne s'applique pas aux mouvements calorifiques oscillatoires de l'atome, il est difficile de mettre en doute la validité de la loi de partage de Maxwell pour le mouvement de progression des molécules gazeuses, pour des libres parcours suffisamment grands; car la démonstration de la loi de Maxwell ne fait intervenir que les théorèmes de la quantité de mouvement et de l'énergie pour les chocs élémentaires, et ceux-ci resteraient bien vrais, même si notre mécanique ne restait pas valable pendant la durée du choc élémentaire. Cependant la loi de Maxwell ne s'applique probablement pas quand, à une température donnée, les libres parcours sont trop petits, car dans ce cas la molécule décrit une ligne en zig-zag, ce qui est une sorte de mouvement oscillatoire, mouvement qui n'obéit pas à la loi d'équipartition.

M. Warburg. — Kundt et Warburg ont examiné les propriétés d'une couche gazeuse dont une dimension linéaire est très petite par rapport au chemin moyen (*Wied. Ann.*, t. CLV, 1875,

p. 352, § X). Un cas analogue se trouve réalisé quand, dans un espace gazeux indéfini, se trouve un corps solide ou liquide dont les dimensions linéaires sont très petites par rapport au chemin moyen, et dans ce cas les chocs mutuels des molécules gazeuses entre elles ne jouent plus aucun rôle dans l'action sur le corps. Le cas étudié par M. Knudsen de la conductibilité calorifique à la surface d'un cylindre très mince renfermé lui-même dans un espace cylindrique concentrique très grand revient au même, car le diamètre de l'enceinte n'intervient plus. Il en est de même du cas de la chute d'une petite sphère dans un gaz raréfié, dont M. Knudsen vient de parler, toujours en supposant, que les rayons du cylindre intérieur et de la sphère soient infiniment petits par rapport au chemin moyen. Je me permets de remarquer que ce dernier cas a de l'intérêt pour la Météorologie. Après l'éruption du Krakatoa, on vit des nuages à une hauteur de $20^{km}$ à $80^{km}$. Les nuages qu'on appelle nuages irisés se tiennent à des hauteurs encore plus grandes : $100^{km}$ à $130^{km}$. A $40^{km}$ de hauteur, la pression de l'air atmosphérique est de $1^{mm},9$. L'air, à cette hauteur, se compose encore essentiellement d'oxygène et d'azote, d'où résulte un chemin moyen d'à peu près $39,10^{-5}$ cm. Par conséquent, une sphère de $10^{-5}$ cm de rayon devrait tomber beaucoup plus rapidement que ne l'indique la loi de Stokes (1).

M. Perrin demande si l'on a tenu compte de la non-rigidité des gouttes sphériques; il doit y prendre naissance une circulation interne qui fait intervenir la viscosité du liquide de la goutte.

M. Knudsen ne pense pas que cela ait une grande influence. Dans les expériences dont j'ai parlé, nous avons employé seulement des sphères rigides de verre.

---

(1) A propos de la remarque de M. Warburg relative aux poussières de l'atmosphère supérieure, je voudrais indiquer que M. Fletcher (*Phys. Review*, 1911), a pu étudier le mouvement brownien de petites gouttes d'huile suspendues électriquement dans un gaz à pression assez basse.

J'ai, de mon côté, pu observer des fumées, se maintenant d'elles-mêmes, dans l'air à la pression de $1^{mm}$ ou $2^{mm}$ de mercure ; les mouvements browniens semblent un peu plus vifs qu'à la pression ordinaire ; mais le fait le plus intéressant est, peut-être, la persistance même de ces suspensions dans un gaz raréfié (*Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 112). (*Note de M. de Broglie.*)

M. Rutherford appelle l'attention sur le fait que l'application de la loi de Stokes pour la chute des sphères a conduit à des valeurs relativement élevées pour la charge élémentaire $e$. Bien que des corrections aient été proposées par Cunningham et d'autres auteurs, il semble qu'il y a là une autre cause d'erreur dont on n'a pas encore tenu compte.

M. Perrin. — M. Millikan a observé que ses résultats concordaient avec une des hypothèses permises par la formule de M. Cunningham ; mais il n'a pas eu besoin d'utiliser cette théorie, et il s'est borné à admettre que la vitesse réelle s'obtient en multipliant par $\left(1 + A\frac{\lambda}{R}\right)$ la vitesse qui serait fournie par la loi de Stokes ; il a ainsi trouvé que la valeur de 0,8 mise à la place de A donne un nombre constant pour $e$, quelle que soit la goutte utilisée ; M. Perrin ajoute que les expériences de M. Millikan, reprises dans son laboratoire par M. Roux, sur des sphérules *solides* de soufre surfondu, ont donné un nombre brut plus faible que celui de M. Millikan.

M. Brillouin. — En fait, il s'agit de déterminer la position d'une asymptote à l'aide d'une partie de la courbe. Tant que la partie connue reste un peu loin de la limite, le prolongement est assez incertain et laisse une marge d'indétermination qui ne pourrait être levée que par une théorie exacte.

M. Knudsen. — Les expériences exécutées dans mon laboratoire ont donné pour A dans la formule de Cunningham une valeur qui n'est pas constante, mais qui varie avec $\frac{\lambda}{R}$. Nous avons trouvé $A = 0,68 + 0,35\, e^{-1,33\frac{R}{\lambda}}$ et je puis ajouter qu'il me semble que les expériences de Mc. Keehan confirment ces résultats.

M. Warburg. — Aux hautes pressions dont il s'agit dans les expériences de M. Millikan il doit suffire d'introduire un coefficient de glissement inversement proportionnel à la pression et de le déterminer par des variations modérées de la pression (1).

M. Brillouin. — Peut-être les gouttes liquides sont-elles assez

(1) Voir *Wied. Ann.*, t. CLV, 1875, p. 542,

déformées, à chaque choc moléculaire, pour que la résistance moyenne qu'elles éprouvent soit différente de celle de la sphère moyenne, et ressemble plus à celle qu'éprouverait un corps dont la forme changerait notablement et fréquemment.

M. Einstein. — Une déformation des petites gouttes de l'ordre de grandeur considéré, qui serait causée par les chocs dus à l'agitation thermique, est impossible à cause de la grandeur des forces capillaires; il n'y a pas de déviation de l'équilibre thermodynamique dépassant la grandeur moyenne de celle qui correspondrait à l'énergie mécanique $\frac{RT}{2N}$, valeur égale au tiers de l'énergie cinétique moyenne d'une molécule gazeuse monoatomique.

M. Planck. — Ne serait-il pas possible que la constante de la loi de Stokes soit un peu différente pour les corps chargés et pour les corps neutres, car, bien que les molécules gazeuses n'aient pas de charge totale, elles contiennent quand même des particules positives et négatives; il serait possible que, dans un choc d'une molécule gazeuse contre un corps chargé, cette action pût jouer un rôle.

M. Rubens. — Il me semble désirable de répéter les mesures de Millikan dans un gaz monoatomique (argon, hélium), pour lequel la théorie cinétique du frottement est plus simple. Il serait aussi intéressant de refaire les mêmes recherches sur des gaz dont les molécules doivent être considérées comme polarisées électriquement, à en juger d'après leurs propriétés optiques, comme par exemple HCl. Les particules chargées électriquement, dont le mouvement est observé, éprouveraient alors, outre le frottement mécanique, une sorte de frottement électrique de la part des molécules gazeuses.

M. Langevin. — Je pense qu'on pourrait tenir compte de la charge électrique de la goutte et de son action sur les molécules du gaz par un calcul analogue à celui que j'ai fait pour la mobilité des ions. Il me semble qu'on pourrait, dans le cas des petites gouttes dont le rayon serait faible par rapport au chemin moyen, obtenir un changement appréciable dans la formule.

Mme Curie. — Ceci augmenterait plutôt la valeur de $e$.

M. Wien. — Il serait peut-être possible de résoudre expérimentalement la question de savoir si le mouvement d'une particule chargée correspond à un autre coefficient de frottement que celui d'une particule non chargée. Dans les expériences de Millikan, de petites gouttes d'huile prennent brusquement une charge dans un gaz ionisé; en l'absence de champ électrique, on devrait constater une variation brusque de la vitesse de chute quand une particule fixe un ion.

M. Brillouin. — M. Knudsen a eu l'idée excellente d'entreprendre l'étude expérimentale approfondie des phénomènes dans lesquels les rencontres des molécules gazeuses ne jouent presque aucun rôle. Ce sont alors les rencontres avec les molécules des parois qui sont les plus importantes et, pour en aborder la théorie il faut cesser de se représenter la paroi comme une surface lisse; il faut considérer les chocs des molécules gazeuses contre cette sorte de pavage bosselé que forment les molécules de la paroi solide. Dans cette théorie interviendra la somme des rayons des molécules des gaz et de la paroi, si l'on se contente de l'assimilation des molécules à des boules solides; si l'on pénètre plus loin dans les considérations dynamiques, la théorie de ces rencontres fera intervenir la constante $C_{12}$ de Sutherland pour les molécules des deux types. On sait combien sont difficiles, dès qu'on s'écarte de la température ambiante, les expériences de diffusion qui seules feraient connaître cette constante pour deux molécules de gaz. Pour un gaz et un solide, des expériences du genre de celles de M. Knudsen, exécutées dans des limites étendues de température, feront facilement connaître cette constante, qui a tant d'importance pour la recherche des lois d'action entre molécules.

M. Lorentz. — M. Knudsen a-t-il calculé les différences de température dont il parle au paragraphe 9?

M. Knudsen. — Mes expériences sur les différences de température qui s'établissent dans les parois poreuses par suite du passage d'un gaz n'étaient pas établies de manière à donner des valeurs absolues. Pour cette raison, je n'ai pas cherché à prévoir théoriquement la grandeur de ces différences de température.

M. Lindemann remarque qu'on pourrait peut-être, en mesurant

le coefficient d'accommodation d'un gaz sur des substances variées et à différentes températures, décider entre la première et la deuxième hypothèse de M. Planck. D'après la première hypothèse, le coefficient d'accommodation d'un gaz avec une substance de grande fréquence devrait être très petit à des basses températures, et, d'après la nouvelle hypothèse, il en devrait être autrement.

# LES PREUVES

DE LA

# RÉALITÉ MOLÉCULAIRE

## (ÉTUDE SPÉCIALE DES ÉMULSIONS);

PAR M. JEAN PERRIN.

### I. — PRÉLIMINAIRES.

1. **Les molécules.** — L'hypothèse moléculaire a plus de vingt siècles d'existence; mais les philosophes grecs, qui déjà supposaient la matière faite de grains indestructibles en mouvement incessant, ne nous ont pas fait savoir comment cette hypothèse s'est présentée à leur esprit. Elle est peut-être le plus directement suggérée par les propriétés additives des mélanges; nous *reconnaissons* immédiatement, par exemple, à sa couleur et à son odeur, l'iode en solution dans le chloroforme. Cela se comprendrait si cette solution pouvait se comparer à un mélange grossier de fleur de soufre et de limaille de fer, où l'on reconnaît aisément le fer, même de loin, si l'on approche un aimant. Semblablement, la persistance des propriétés de l'iode et du chloroforme dans la solution s'expliquera, si dans cette solution, homogène seulement en apparence, se trouvent réellement mêlées, juxtaposées, de petites particules qui à elles toutes seules formeraient de l'iode, et d'autres particules qui, prises de même seules ensemble, formeraient du chloroforme. Ces particules élémentaires, ces *molécules* se retrouveraient dans tous les mélanges où l'on reconnaît l'iode ou le chloroforme, et leur extrême petitesse nous empêcherait seule de les percevoir individuellement.

De plus, les molécules d'un corps pur comme l'eau, *si* elles

existent, doivent être *identiques*, sans quoi elles ne réagiraient pas de même aux divers fractionnements (ébullition, congélation, etc.), et les fractions successivement séparées ne seraient pas identiques, alors qu'en fait elles le sont (Dalton).

Toujours si les molécules existent, nous devons, pour comprendre les dissolutions ou les diffusions, admettre qu'elles s'agitent sans cesse (du moins dans l'état fluide). Quand nous aurons constaté (Berthollet) que du gaz carbonique mis au contact d'hydrogène ou d'oxygène, *ou de tout autre gaz*, y pénètre par diffusion, il nous semblera bien probable que, mis au contact de gaz carbonique, il y diffuse également, bien qu'alors nous ne puissions le constater, et cela revient à dire que les molécules du gaz carbonique sont en mouvement incessant.

Cette agitation explique aussitôt la pression qu'exercent les fluides sur les parois des récipients qui les enferment, pression qui sera due aux chocs des molécules sur ces parois. Si le fluide est assez dilué, on voit aisément (Bernoulli, 1738) que la pression ainsi produite doit être proportionnelle à la densité du fluide : c'est la loi de Boyle, applicable aux *gaz*. Enfin, l'agitation moléculaire doit grandir avec la température, puisque la pression d'un gaz augmente quand on échauffe ce gaz à volume constant.

**2. Les atomes. Rapports des poids moléculaires et atomiques.** — Toujours si l'on admet qu'il y a des molécules, on est conduit, pour expliquer l'indestructibilité des corps simples (qui par suite *subsistent* dans les combinaisons qu'ils forment), et pour expliquer les lois de discontinuité de la Chimie (loi des proportions définies, loi des nombres proportionnels), à admettre l'existence d'éléments chimiquement insécables, qui sont les *atomes* des divers corps simples (Dalton, 1808). Dès lors, en effet, on comprend qu'on puisse toujours rassembler les éléments de même sorte (qui n'ont pas cessé d'exister), et l'on comprend que la composition d'une molécule varie nécessairement par bonds discontinus, correspondant à l'entrée (ou à la sortie) de 1 atome au moins.

Il est important d'observer (1) qu'en beaucoup de cas, la discus-

(1) Comme l'a fait particulièrement, en France, L.-J. Simon. Il faut cependant reconnaître que la théorie des substitutions s'est développée seulement *après* qu'on avait atteint (par l'hypothèse d'Avogadro) les formules moléculaires. Et l'on ne peut être certain qu'elle aurait suffi à suggérer ou à imposer ces formules. Au moins leur donne-t-elle un appui important.

sion des *substitutions chimiques* donne avec rigueur les rapports des masses de molécules et d'atomes. Par exemple, du fait que l'hydrogène du méthane peut être remplacé par quarts, il résulte que la molécule de méthane contient 4 atomes d'hydrogène; or cette molécule, comme toute masse de méthane, pèse 4 fois autant que l'hydrogène qu'elle contient; la molécule de méthane pèse donc 16 fois autant que l'atome d'hydrogène. On trouverait, par une méthode semblable, que la molécule de benzène pèse 78 fois plus que l'atome d'hydrogène. Les masses moléculaires du méthane et du benzène sont donc dans le rapport de 16 à 78. D'autre part (encore comme pour toute masse de méthane), le carbone de la molécule de méthane pèse 3 fois plus que l'hydrogène qu'elle contient, donc 12 fois plus que l'atome d'hydrogène, et ce carbone forme probablement un seul atome, car aucun corps ne donne un rapport plus faible. Le carbone de la molécule de benzène, qui pèse 72 fois autant que l'atome d'hydrogène, forme donc 6 atomes. Nous avons ainsi les formules moléculaires $CH^4$ et $C^6H^6$ du formène et du benzène (dont les *molécules-grammes* seront respectivement $16^g$ et $78^g$).

On complètera aisément ces indications très condensées. *On devra remarquer que toutes les déterminations concordent* et que, par exemple, on peut compter par centaines les corps dont l'étude chimique conduirait à dire que l'atome de carbone est 12 fois plus lourd que l'atome d'hydrogène. Il y a dans ces concordances un argument bien fort en faveur de la théorie atomique.

On vient de voir que les molécules du méthane et du benzène sont entre elles comme 16 et 78. Deux masses de ces corps qui sont dans ce rapport de 16 à 78, et en particulier deux *molécules-grammes* de ces corps, contiennent donc autant de molécules l'une que l'autre. Nous désignerons par N le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme quelconque, et nous l'appellerons *nombre d'Avogadro* ou *constante d'Avogadro*. Ce nombre N est aussi le nombre d'atomes contenus dans un atome-gramme quelconque. Pour le comprendre, il suffit de penser que si, par exemple, un atome-gramme de carbone est contenu dans une molécule-gramme, il est également partagé entre les N molécules de cette molécule-gramme.

**3. La loi d'Avogadro.** — On sait que deux masses de gaz diffé-

rents, qui occupent des volumes égaux à une même température et sous une même pression, se contractent ou se dilatent de la même façon quand on change cette température commune et cette pression commune. Les nombres de molécules contenus dans des volumes égaux de deux gaz différents, à la même température et à la même pression, sont donc dans un rapport qui ne dépend pas de cette température commune et de cette pression commune. En fait, ce rapport fixe est toujours égal à l'unité. Par exemple, des mesures de densité montreront que les masses de benzène et de méthane, qui dans l'état gazeux occupent le même volume à la même température et sous la même pression, sont entre elles sensiblement comme 78 et 16, et par suite doivent contenir autant de molécules. C'est la loi d'Avogadro (présentée comme hypothèse tant qu'on n'avait pas trouvé dans les substitutions un moyen de connaître les rapports moléculaires), qu'on peut énoncer ainsi :

*Dans l'état gazeux, des nombres égaux de molécules de substances différentes, enfermés dans des volumes égaux à la même température, y développent des pressions égales.*

Une fois établie, cette loi servira pour atteindre des rapports de poids moléculaires (ou atomiques) encore non atteints par voie chimique (1). On se trouve alors en mesure d'établir les lois de Raoult, qui à leur tour permettent de nouvelles déterminations de rapports moléculaires. Bref, l'ensemble de ces rapports se trouvent déterminés avec précision, et tous les poids des molécules et des atomes seraient connus, si un seul était connu.

Je crois devoir encore insister, dans ce Mémoire, qui a pour but de rassembler les preuves de la réalité moléculaire, sur la concordance parfaite de toutes ces déterminations, obtenues par plusieurs méthodes différentes, et, pour chaque méthode, par des centaines ou des milliers de façons. Je dois aussi faire au moins allusion aux arguments qu'on doit tirer du prodigieux développement des *formules structurales* (2), qui, suivant la disposition

(1) C'est ainsi qu'on établira, par exemple, que l'hydrogène est une combinaison diatomique, de formule $H_2$.

(2) 200000, me dit-on, dans la dernière édition de Beilstein.

et les liaisons qu'elles imposent aux atomes d'une molécule, résument ou font prévoir les propriétés chimiques des corps, le nombre exact des isomères qu'ils peuvent donner par substitution, ou même leurs propriétés physiques, telles que le pouvoir rotatoire. Bref, on comprend que depuis longtemps la presque totalité des chimistes se soient ralliés à la théorie qui se montrait pour eux d'une si merveilleuse fécondité. Pourtant beaucoup d'entre eux n'y voyaient qu'un outil commode et faisaient des réserves, à vrai dire quelquefois purement verbales, sur le fond de la question. Même si cette prudence paraît excessive, on ne peut nier que notre connaissance de la structure granulaire attribuée aux corps homogènes est bien imparfaite et que la réalité moléculaire semble bien lointaine, tant qu'on se borne à déterminer les rapports d'éléments que leur petitesse pourrait mettre colossalement au delà de ce que nous pouvons espérer atteindre.

La théorie cinétique des gaz a eu précisément pour but principal de rendre plus concrète cette réalité lointaine, en déterminant les valeurs absolues des grandeurs que l'hypothèse moléculaire conduit à considérer.

## II. — THÉORIE CINÉTIQUE.

**1. Vitesses moléculaires.** — D'abord on a pu montrer (Joule, Clausius, Maxwell) que la connaissance de la pression $p$ exercée dans le volume $v$ par $n$ molécules (en régime permanent d'agitation), fixe la valeur moyenne $w$ de l'énergie cinétique moléculaire de translation, de sorte qu'on ait

$$pv = \frac{2}{3} n w.$$

Si la masse gazeuse est une molécule-gramme, $n$ devient égal à N et $pv$ à RT, T étant la température absolue et R la constante des gaz ($83{,}2.10^6$ C. G. S.). L'équation précédente s'écrit alors

$$w = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T.$$

Si N a même valeur pour tous les corps, l'énergie moléculaire $w$ a pour tous les gaz une même valeur $\alpha T$, proportionnelle à la

température absolue, avec

$$\alpha = \frac{3}{2}\frac{R}{N} = \frac{3}{2}r$$

(en appelant $r$ le quotient $\frac{R}{N}$, qui intervient souvent dans les calculs).

Si $m$ est la masse d'une molécule, M celle de la molécule-gramme, et si $U^2$ désigne le carré moyen de la vitesse moléculaire, on pourra remplacer $2N\varepsilon$ par $MU^2$, et déterminer le carré moyen de la vitesse par l'équation

$$MU^2 = 3RT.$$

On trouve ainsi que U est de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde (485$^m$ à 0° pour l'oxygène).

Quant aux vitesses moléculaires individuelles, elles sont forcément variables et inégales par suite des chocs incessants subis par les molécules; mais le régime d'agitation doit être tel que la proportion des molécules qui ont une vitesse déterminée reste fixe. En admettant que la probabilité d'une composante $x$ est indépendante des valeurs $y$ et $z$, Maxwell a, le premier, donné la loi de distribution des vitesses moléculaires; suivant cette loi, la probabilité pour qu'une molécule possède, selon $Ox$, une composante comprise entre $x$ et $x + dx$, a pour valeur

$$\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\frac{1}{U}e^{-\frac{3}{2}\frac{x^2}{U^2}}dx.$$

Cette loi de distribution des vitesses permet de calculer la *vitesse moyenne* $\Omega$, inférieure d'environ $\frac{1}{13}$ à U, et donnée par la formule

$$\Omega = U\sqrt{\frac{8}{3\pi}}.$$

Si une molécule animée d'un telle vitesse émet une radiation déterminée, la radiation paraîtra déplacée vers le violet si la molécule s'approche de l'observateur, vers le rouge si elle s'en éloigne. Le gaz ne donnera donc pas de lumière rigoureusement monochromatique; l'étalement de la radiation, calculé par Rayleigh, a été, en effet, mesuré par Michelson, puis par Fabry et Buisson, pour divers gaz, et a exactement la grandeur prévue. En particu-

lier, aux très basses températures, les *raies* spectrales deviennent de plus en plus fines. Il y a là une vérification très intéressante des valeurs de vitesses moléculaires prévues par la théorie.

Une fois établie cette concordance si remarquable, il sera légitime de l'étendre aux cas où l'on ignore soit la masse moléculaire, soit la température et de déterminer par là cette quantité inconnue. C'est ainsi que Buisson et Fabry ont prouvé que, dans un tube à hydrogène, le centre lumineux est l'atome d'hydrogène et non la molécule (¹).

5. **Libre parcours moyen.** — Si deux couches gazeuses parallèles glissent l'une sur l'autre avec des vitesses différentes, le bombardement incessant des molécules que chacune des deux couches envoie sur l'autre agit dans le sens d'une égalisation des vitesses. Par là s'explique le frottement intérieur, ou viscosité. En analysant cette idée, Maxwell a trouvé que le coefficient $\zeta$ de viscosité (force tangentielle par centimètre carré pour un gradient de vitesse égal à 1) doit être à peu près égal au tiers du produit des trois quantités suivantes : densité $\delta$ du gaz, vitesse moyenne $\Omega$ des molécules et *libre parcours moyen* L d'une molécule entre deux chocs. Plus exactement, après retouches (Boltzmann, Meyer, etc.), on a obtenu l'équation approchée

$$\zeta = 0{,}31\,\delta\,\Omega\,L.$$

Comme le libre parcours L varie presque évidemment en raison inverse de la densité, on lit sur cette équation que la viscosité ne dépend pas de la pression, fait surprenant dont la vérification fut le premier grand succès de la théorie cinétique (1866). On voit, de plus, que cette équation permet d'atteindre la valeur du libre parcours moyen. Par exemple, pour l'oxygène ou l'azote (conditions ordinaires), il est de $\frac{1}{10}$ de micron; il devient de plusieurs centimètres aux basses pressions des tubes de Crookes.

---

(¹) Les mêmes physiciens espèrent ainsi déterminer la température des nébuleuses par l'étalement de raies provenant d'atomes connus, tels que l'hélium, puis alors déterminer la masse du « nebulium » qui dans ces nébuleuses émet des raies que ne donne aucun élément terrestre connu. (*Voir* Conférence de Fabry, *Journ. de Physique*, 1912, t. II, p. 442.)

6. **Calcul des grandeurs moléculaires.** — D'autre part, on conçoit que le libre parcours moyen doit être d'autant plus petit que les molécules sont plus rapprochées et qu'elles sont plus grosses. Clausius a développé cette idée (1858). Faute de rien savoir sur la forme des molécules, il a pensé qu'on ne ferait pas d'erreurs énormes en les assimilant à des sphères dont le diamètre D serait égal à la distance moyenne des centres de deux molécules qui se heurtent. Cette hypothèse peut au reste être exacte pour les molécules monoatomiques (argon, mercure, etc.). Le calcul de Clausius, amélioré par Maxwell, donne alors la *surface* des N molécules d'une molécule-gramme par l'équation

$$\pi N D^2 = \frac{v}{L\sqrt{2}},$$

où L désigne ce qu'est le libre parcours quand le volume de la molécule-gramme gazeuse est $v$.

Puisque nous savons calculer L, une relation de plus entre N et D donnerait le diamètre moléculaire D et la constante N d'Avogadro. Van der Waals a obtenu cette relation en étendant la théorie cinétique à des fluides assez condensés pour qu'on ne puisse plus, comme dans les gaz, négliger le rapport du volume vrai des molécules au volume total où elles se meuvent, non plus que leurs attractions réciproques. L'équation des gaz se complique alors et devient

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

équation célèbre où $a$ exprime l'influence de la cohésion, et où $b$ représente le quadruple du *volume* vrai des molécules d'une molécule-gramme, en sorte que

$$\frac{1}{6}\pi N D^3 = \frac{b}{4}.$$

Les mesures de compressibilité des fluides, vérifiant approximativement l'équation de van der Waals, nous donnent une valeur approchée de $b$. Nous avons donc le volume et la surface des N molécules d'une molécule-gramme, donc, par un calcul immédiat, le diamètre moléculaire et le nombre d'Avogadro (1873).

On fait ordinairement ce calcul pour l'oxygène ou l'azote, ce qui

donne pour N une valeur à peu près égale à $45.10^{22}$ ($40.10^{22}$ pour l'azote, $45.10^{22}$ pour l'oxyde de carbone CO, $50.10^{22}$ pour l'oxygène). Mais ce choix n'est pas le meilleur, puisqu'il force à passer par le diamètre moléculaire de molécules sûrement non sphériques. A plus forte raison, ne peut-on songer à utiliser des corps comme le chloroforme (qui donnerait $200.10^{22}$) ou l'éther (qui donnerait $400.10^{22}$). En réalité, des corps jusqu'ici étudiés, l'argon, seul monoatomique, peut seul conduire à un bon résultat. On trouve, pour sa molécule, un diamètre D égal à $2{,}85.10^{-8}$, avec

$$N = 62.10^{22}.$$

Il est très intéressant que cette valeur se place comme il convient par rapport à la valeur assignée comme limite inférieure à N par le raisonnement suivant :

Le diamètre D, défini par les chocs, semble devoir être un peu plus petit que la distance D', à laquelle s'approchent les centres des molécules quand le corps est liquide et *froid*. De plus, dans ce liquide, les molécules ne peuvent être plus serrées que les boulets d'une pile de boulets. On a donc

$$\frac{1}{6}\pi ND^3 \leqq \frac{1}{6}\pi ND'^3 \leqq \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\varphi,$$

en appelant $\varphi$ le volume qu'occupe à l'état liquide la molécule-gramme du corps considéré. Et ceci donne, pour le mercure (qui est monoatomique) :

$$N \geqq 45.10^{22}.$$

La valeur $62.10^{22}$ satisfait bien à cette condition (¹).

Si l'on songe que, d'après les équations en $ND^2$ et $ND^3$ qui donnent N, une erreur de 5 pour 100 sur L (largement admissible pour la théorie de Maxwell) entraînerait 15 pour 100 d'erreur sur N; si l'on songe de même que l'erreur possible sur $b$ entraîne une erreur double sur N, on accordera sans doute qu'on peut bien avoir

(¹) Une fois N connu avec précision, nous aurons séparément D' (en admettant les molécules serrées comme dans une pile de boulets) et D (par l'équation de Clausius). Je trouve ainsi, pour le mercure, $\frac{D'}{D}$ égal à 1,1. C'est sur le parcours D' — D (environ $0{,}2.10^{-8}$) qu'un atome de mercure, lancé à la vitesse de 300 m : sec. devra s'arrêter s'il heurte un autre atome.

une incertitude de 30 pour 100 sur la valeur $62.10^{22}$ obtenue pour N (¹).

Les masses absolues des atomes et des diverses molécules s'ensuivent dès lors au même degré de précision. On trouvera, par exemple, $\frac{52}{10^{24}}$ gramme pour la masse $\frac{32}{N}$ de la molécule d'oxygène.

La théorie de Clausius, Maxwell, van der Waals a excité une juste admiration. Elle ne peut suffire à entraîner une conviction complète, en raison des hypothèses multiples qu'elle implique. Cette conviction naîtra sans doute, si des chemins entièrement différents nous conduisent à assigner les mêmes valeurs aux grandeurs moléculaires.

## III. — LES ÉMULSIONS.

**7. Caractères généraux.** — Nous avons vu que les phénomènes de diffusion forcent à supposer que les molécules s'agitent. Mais cette agitation nous échappe, comme le mouvement des vagues de la mer à un observateur trop éloigné. Cependant, si quelque bateau se trouve alors en vue, le même observateur pourra voir un balancement qui lui révélera l'agitation qu'il ne soupçonnait pas. Ne peut-on de même espérer, si des particules

---

(¹) Toujours en utilisant l'équation qui donne $ND^3$, on peut tirer un ordre de grandeur pour N de la théorie des diélectriques de Clausius et Mossoti. Dans cette théorie, le pouvoir diélectrique tient à ce que la molécule se polarise par influence. Soit $D_1$ le diamètre de la matière ainsi influençable (diamètre de la sphère conductrice qui jouerait le même rôle qu'une molécule, ou diamètre de l'orbite d'un électron périphérique); on trouve dans les deux cas (Langevin), si K est le pouvoir diélectrique,

$$\frac{1}{6}\pi N D_1^3 = v\,\frac{K-1}{K+2};$$

cela donnerait, dans le cas de l'argon, en supposant $D_1 = D$ (égalité qui me semble *a priori* douteuse),

$$N = 205.10^{22},$$

valeur dont on pouvait se contenter jadis, à présent inadmissible. Aussi, à mon avis, ce qui est intéressant dans ce calcul, c'est qu'il donne le rapport $\frac{D_1}{D}$ (sensiblement égal à 1,22).

*L'électron périphérique graviterait sur une orbite dont le diamètre serait seulement les $\frac{5}{8}$ de la distance à laquelle s'approchent, dans un choc, les centres de 2 molécules (et les $\frac{1}{3}$ de la distance de ces centres dans l'état vitreux froid).*

microscopiques se trouvent dans un fluide, que ces particules, encore assez grosses pour être suivies sous le microscope, soient déjà assez petites pour être notablement agitées par les chocs moléculaires?

Cette question aurait pu conduire à la découverte du phénomène merveilleux qui fut signalé, en 1827, par le botaniste anglais Brown, phénomène déjà entrevu par Buffon et Spallanzani, mais regardé par eux comme lié à la vie, et qui nous donne une vue profonde sur les propriétés de l'état fluide (1).

A l'échelle ordinaire de nos observations, toutes les parties d'un fluide en équilibre nous semblent immobiles. Si l'on place dans ce fluide un objet quelconque plus dense, cet objet tombe, bien verticalement s'il est sphérique. Il ne remonte jamais spontanément (principe de Carnot).

Au contraire, si l'on examine au microscope de petites particules placées dans l'eau, on voit que chacune d'elles, au lieu de tomber régulièrement, est animée d'un mouvement parfaitement irrégulier. Elle va et vient en tournoyant, monte, descend, remonte encore, sans tendre aucunement vers le repos. C'est là le *mouvement brownien*.

L'indépendance complète des mouvements de particules voisines (Brown, Wiener, Gouy), leur persistance *indéfinie* (Wiener, Cantoni, Gouy), l'indifférence aux précautions que l'on prend pour assurer l'équilibre mécanique et thermique du fluide étudié (Wiener, Exner, Gouy), prouvent que le phénomène n'a rien à voir avec les courants de convection que peuvent causer les trépidations, l'évaporation ou les différences de température, courants d'*ensemble* qu'on reconnaît sans hésitation quand ils se superposent au phénomène. La nature ou l'intensité de la lumière n'influent pas davantage (Gouy), non plus que la

(1) On peut consulter particulièrement, en ce qui regarde les caractères généraux du mouvement brownien :

Brown, *Phil. Mag.*, t. IV, 1828, p. 101; t. VI, 1829, p. 161; t. VIII, 1830, p. 41. — Ch. Wiener, *Ann. d. Phys.*, t. CXVIII, 1863, p. 79. — Ramsay, *Geological Society*, 1876. — Delsaulx et Carbonnelle, Diverses Notes dans la Revue des questions scientifiques, 1877 à 1880. — Gouy, *Journ. de Phys.*, t. VII, 1888, p. 561; *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 102, et *Revue générale des Sciences*, 1895. — Zsigmondy, *Zur Erkenntniss der Kolloide, Jena*, 1905. — Smoluchowski, *Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie*, 1906, p. 577.

nature ou la densité des particules (Jevons, Ramsay, Gouy), dont la grandeur seule importe, le mouvement devenant plus actif quand la particule est plus petite (Brown, Wiener). Bref, on est forcé de conclure avec Wiener (1863) que l'*agitation n'a pas son origine dans les particules, ni dans une cause extérieure au liquide, mais doit être attribuée à des mouvements internes, caractéristiques de l'état fluide.*

Cette agitation se retrouve dans tous les fluides, et, à la même température, la nature du fluide n'intervient que par sa viscosité. En particulier, l'addition d'impuretés (acides, bases, etc.) n'a aucune influence sur le phénomène (Svedberg, Smoluchowski). Mais, quand la viscosité décroît, l'agitation s'accentue. Difficilement perceptible dans la glycérine, elle est au contraire extrêmement vive dans les gaz (Bodoszewski, Zsigmondy).

J'ai pu l'observer pour des particules supportées par les « taches noires » des bulles de savon, c'est-à-dire pour des particules *plongées en même temps dans deux fluides;* sur ces *lames minces*, dont l'épaisseur ($6^{\mu\mu}$) est faible par rapport au diamètre des globules suspendus (qui va au moins jusqu'à $3000^{\mu\mu}$), le mouvement, négligeable dans la direction perpendiculaire à la pellicule, est très vif dans le plan de cette pellicule, et comparable à ce qu'il serait dans un gaz (1).

**8. Le mouvement brownien et le principe de Carnot.** — Voici donc une agitation qui se poursuit indéfiniment sans cause extérieure. Il est clair que cette agitation n'est pas en contradiction avec le principe de la conservation de l'énergie. Il suffit que tout accroissement de vitesse d'un grain s'accompagne d'un refroidissement du fluide en son voisinage immédiat, et de même que toute diminution de vitesse s'accompagne d'un échauffement local. Nous apercevons simplement que *l'équilibre thermique n'est, lui aussi, qu'un équilibre statistique.* Mais on doit observer, et cette idée très importante est due à M. Gouy (1888), que le mouvement brownien n'est pas conciliable avec les énoncés tranchants qu'on donne trop souvent au *principe de Carnot.* Par exemple, il suffit de suivre des yeux, dans de l'eau en équilibre thermique,

(1) Je compte revenir sur ce cas singulier.

une particule plus dense que l'eau, pour la voir à certains instants s'élever spontanément, transformant ainsi en travail une partie de la chaleur du milieu ambiant. Il ne faut donc plus dire que le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible, mais il faut dire : *A l'échelle de grandeur qui nous intéresse pratiquement, le mouvement perpétuel de seconde espèce est en général tellement insignifiant qu'il serait déraisonnable d'en tenir compte.* Au surplus, de telles restrictions ont été posées depuis longtemps : Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs ont insisté sur la signification *statistique* du principe de Carnot, et l'on se rappelle ce *démon* imaginé par Maxwell, qui, assez délié pour saisir individuellement les molécules, ferait à volonté passer, sans travail, de la chaleur d'une région froide à une région chaude. Mais, tant qu'on se bornait à faire intervenir des molécules invisibles, il demeurait possible, en niant leur existence, de croire à la rigueur parfaite du principe de Carnot. Cela ne serait plus raisonnable à présent que cette rigueur se trouve en opposition avec une *réalité sensible*. L'importance pratique de ce principe n'est d'ailleurs pas atteinte, et sans doute il est peu utile d'observer qu'il serait imprudent de compter sur le mouvement brownien pour élever les pierres destinées à construire une maison.

9. **L'origine du mouvement brownien.** — Les recherches et les conclusions de Wiener auraient pu exercer une action considérable sur la théorie mécanique de la chaleur, alors en formation ; mais, embarrassées de considérations confuses sur les actions mutuelles des atomes matériels et des « atomes d'éther », elles restèrent peu connues. Sir W. Ramsay (1876), puis les PP. Delsaulx, Carbonnelle et Thirion (1877), comprirent plus clairement « *l'origine thermodynamique des mouvements browniens* ». Suivant ces derniers, « les mouvements intestins qui constituent l'état calorifique des fluides » suffisent à expliquer les faits. Et, de façon plus détaillée : « Dans le cas d'une grande surface, les chocs moléculaires, cause de la pression, ne produiront aucun ébranlement du corps suspendu, parce que leur ensemble sollicite également ce corps dans toutes les directions. Mais, si la surface est inférieure à l'étendue capable d'assurer la compensation des irrégularités, il aut reconnaître des pressions inégales et continuellement varia-

bles de place en place, que la loi des grands nombres ne ramène plus à l'uniformité, et dont la résultante ne sera plus nulle, mais changera continuellement d'intensité et de direction.... »

Cette conception de l'origine du mouvement brownien fut de nouveau formulée par M. Gouy, qui l'exposa avec éclat (1888), puis par M. Siedentopf, puis enfin par M. Einstein (1905) et M. Smoluchowski (1906) qui réussirent à faire la théorie quantitative du phénomène, théorie dont j'aurai bientôt à parler. J'ai pour ma part tenté (1) de soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental précis que je vais expliquer.

Si l'agitation moléculaire est bien la cause du mouvement brownien, si ce phénomène forme un intermédiaire accessible entre nos dimensions et celles des molécules, on sent qu'il doit y avoir là quelque moyen d'atteindre ces dernières.

C'est bien ce qui a lieu, et de plusieurs façons. Je vais exposer d'abord celle qui me paraît la plus intuitive.

**10. Extension des lois des gaz aux émulsions diluées.** — On sait comment les lois des gaz ont été étendues par Van t' Hoff aux solutions diluées. Il faut, bien entendu, considérer alors, non la pression totale exercée sur les parois, mais seulement la part de cette pression qui est due aux chocs des molécules dissoutes, qu'on appelle pression osmotique (et qu'on peut mesurer quand on sait réaliser une paroi *semi-perméable* qui arrête les molécules du corps dissous et n'arrête pas celles du solvant). Les lois des gaz, ainsi élargies, deviennent alors :

*Dans l'état dilué, gazeux ou dissous, des nombres égaux de molécules quelconques, enfermées dans des volumes égaux à la même température, y produisent la même pression. Cette pression varie en raison inverse du volume occupé; elle est proportionnelle à la température absolue.*

Ces lois sont indifféremment applicables à toutes les molécules, grosses ou petites ; cela résulte, soit des mesures directes de pres-

(1) *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 967 et t. CXLVII, p. 475, 530 et 594 ; *Ann. de Ch. et de Phys.*, sept. 1909, p. 1-114. Ce dernier travail a été traduit en allemand (*Die Brownsche Bewegung;* Steinkopff, Dresden) et en anglais (*Brownien Movement;* Taylor and Francis, London).

sions osmotiques, soit plutôt de la vérification des lois de Raoult (lois qu'on peut déduire des lois de Van t' Hoff). La lourde molécule de sucre, qui contient déjà 45 atomes, celle de sulfate de quinine, qui en contient plus de 100, ne comptent ni plus ni moins que l'agile molécule d'hydrogène.

*N'est-il pas alors supposable qu'il n'y ait aucune limite de grosseur pour l'assemblage d'atomes qui vérifie ces lois? N'est-il pas supposable que même des particules déjà visibles les vérifient encore exactement, en sorte qu'un granule agité par le mouvement brownien ne compte ni plus ni moins qu'une molécule d'hydrogène en ce qui regarde l'action de ses chocs sur une paroi qui l'arrête? S'il en était ainsi, les lois des gaz parfaits s'étendraient aux* ÉMULSIONS, *qui sont faites de grains visibles.*

J'ai cherché dans ce sens une expérience cruciale qui, permettant d'atteindre les grandeurs moléculaires, pût donner une base expérimentale solide pour attaquer ou défendre les théories cinétiques.

Voici celle qui m'a paru la plus simple :

11. **La répartition d'équilibre dans une colonne verticale de matière diluée.** — On sait que l'air est plus raréfié sur les montagnes qu'au niveau de la mer, et que, de façon générale, une colonne de gaz s'écrase sous son propre poids. La loi de raréfaction, énoncée par Laplace (pour tirer l'altitude des indications barométriques), s'obtient en considérant une tranche cylindrique horizontale de section 1 et de hauteur $dh$, sur les deux faces de laquelle s'exercent les pressions $p + dp$ et $p$. Rien ne serait changé dans l'état de cette tranche si elle était emprisonnée entre deux pistons maintenus par ces pressions. Il faut donc que $dp$ soit égal à la force $gdm$, due à la pesanteur, qui sollicite vers le bas la masse $dm$ de la tranche. Or, cette masse $dm$ est à la molécule-gramme M comme le volume $dh$ de la tranche est au volume $v$ de la molécule-gramme sous la pression $p$, en sorte que

$$dp = g\frac{M}{v}dh,$$

et comme $pv$ est égal à RT

$$\frac{dp}{p} = \frac{M g\, dh}{RT},$$

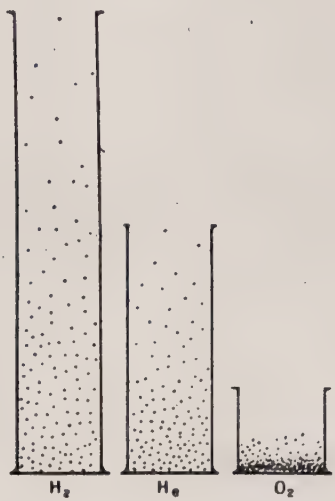
qui devient par une intégration évidente

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{M g h}{RT} \qquad \text{(logarithmes népériens)},$$

en appelant $p_0$ la pression au niveau inférieur et $p$ la pression au niveau supérieur, pour une différence de niveau égale à $h$.

Ainsi, en langage ordinaire, chaque fois qu'on s'élève d'une

Fig. 1.




même hauteur (¹), la densité est divisée par un même nombre. Ou, plus brièvement, *des bonds verticaux égaux s'accompagnent de raréfactions égales*. Par exemple, dans de l'oxygène (supposé à 0°), la densité baisse de moitié pour chaque élévation de $5^{km}$. Mais, dans l'hydrogène, il faudrait s'élever 16 fois plus pour obtenir la même raréfaction, parce que la molécule-gramme d'hydrogène est 16 fois plus légère que celle d'oxygène.

(¹) On peut songer aux marches successives d'un escalier.

La figure ci-contre donne idée de l'influence de la nature du gaz sur la raréfaction.

J'ai détaillé le raisonnement, malgré sa simplicité, pour qu'on voie comment il s'étend aux émulsions, *si celles-ci vérifient les lois des gaz*. Les grains de l'émulsion devront être identiques, comme sont les molécules d'un gaz. Les pistons qui interviennent dans le raisonnement seront *semi-perméables*, arrêtant les grains, laissant passer l'eau. La force due à la pesanteur ne sera plus le poids des grains, mais leur *poids efficace*, c'est-à-dire leur poids diminué de la poussée due au liquide environnant. La *molécule-gramme* de grains sera $Nm$, N étant la constante d'Avogadro et $m$ la masse d'un grain. Le rapport $\frac{p_0}{p}$ pourra se remplacer par le rapport $\frac{n_0}{n}$ des nombres de grains contenus dans un même volume (richesses en grain) en bas et en haut de la colonne étudiée. Bref, si $\delta$ est la densité de la substance du grain et $\Delta$ celle du liquide intergranulaire, l'équation deviendra

$$\log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right) gh.$$

Une fois atteint l'état d'équilibre, par antagonisme entre la pesanteur qui sollicite les grains vers le bas et le mouvement brownien qui les éparpille sans cesse, des élévations égales devront s'accompagner de raréfactions égales. Mais, s'il faut s'élever seulement de $\frac{1}{20}$ de millimètre, c'est-à-dire 100 millions de fois moins que dans l'oxygène, pour que la richesse en grains devienne deux fois plus faible, on devra penser que le poids efficace de chaque grain est 100 millions de fois plus grand que celui de la molécule d'oxygène. *C'est ce poids du granule, encore mesurable, qui va faire l'intermédiaire, le relais indispensable entre les masses à notre échelle et les masses moléculaires.*

12. **Réalisation d'une émulsion convenable.** — J'ai fait sans résultat quelques essais sur les solutions colloïdales ordinairement étudiées (sulfure d'arsenic, hydroxyde ferrique, etc.). En revanche, j'ai pu utiliser les émulsions que donnent deux résines, la gomme-gutte et le mastic.

La *gomme-gutte* (qui provient de la dessiccation d'un latex

végétal), frottée à la main dans l'eau (comme on ferait avec un morceau de savon), se dissout peu à peu en donnant une belle émulsion d'un jaune vif, où le microscope révèle un fourmillement de grains sphériques de diverses tailles. On peut aussi, au lieu d'employer ces grains naturels, traiter la gomme-gutte par l'alcool, qui dissout entièrement la matière jaune ($\frac{1}{5}$ en poids de la matière brute). Cette solution alcoolique, semblable d'aspect à une solution de bichromate, se change brusquement, si on l'étend de beaucoup d'eau, en émulsion jaune formée de sphérules qui semblent identiques aux sphérules naturels. Ce sont des sphérules de verre, et non des gouttes liquides ou pâteuses, car on peut (par écrasement) les briser en fragments de forme irrégulière, comme on le voit sur la figure ci-dessous.

Fig. 2.

Cette précipitation par l'eau d'une solution alcoolique se produit pour toutes les résines, mais souvent les grains produits sont faits de pâte visqueuse et se collent progressivement les uns aux autres. Sur dix autres résines essayées, le *mastic* seul m'a semblé utilisable. Cette résine (qui ne donne pas de grains naturels), traitée par l'alcool, donne une solution qui se transforme, par addition d'eau, en émulsion blanche comme du lait, où fourmillent des sphérules faits d'un verre incolore transparent.

Une fois l'émulsion produite, on commence par la purifier par une centrifugation énergique (comme on sépare les globules rouges et le sérum du sang). Les sphérules se rassemblent en formant une boue épaisse au-dessus de laquelle est un liquide impur qu'on décante. On délaie cette boue dans de l'eau distillée,

ce qui remet les grains en suspension, et l'on recommence jusqu'à ce que le liquide intergranulaire soit de l'eau pratiquement pure.

13. **La centrifugation fractionnée.** — Mais l'émulsion ainsi purifiée contient des grains de tailles très diverses, et il faut préparer une émulsion *uniforme* (à grains égaux). Le procédé que j'ai employé peut se comparer à la distillation fractionnée. De même que, pendant une distillation, les parties d'abord évaporées sont plus riches en constituants volatils, de même, pendant la centrifugation d'une émulsion pure (grains de même nature), les couches, d'abord sédimentées, sont plus riches en gros grains, et il y a là un moyen de séparer les grains selon leur taille. Voici des indications, fort abrégées, sur la technique que je crois la meilleure.

On emplit une éprouvette à centrifuger jusqu'à une hauteur H avec l'émulsion mère; on met la machine en marche en notant minute par minute sa vitesse angulaire (2500 tours par minute donnent à $15^{cm}$ de l'axe une force centrifuge qui vaut environ 1000 fois la pesanteur). On cesse d'actionner la machine après un temps qui dépend de la grosseur des grains qu'on veut rassembler (1).

Soit $a$ le rayon que doit avoir un grain, situé à la surface au début de l'opération, pour arriver au fond juste quand la centrifugation cesse. Tout grain plus gros, tombant plus vite et généralement de moins haut, est alors *a fortiori* arrivé dans le sédiment $S_1$. Mais celui-ci contient en outre beaucoup de grains plus petits qui se trouvaient au début suffisamment près du fond.

On décante le liquide $L_1$ qui le surmonte, et on le verse (en le diluant s'il y a lieu) dans une ou plusieurs éprouvettes, de façon qu'il y arrive à la hauteur $(H - h)$. On délaie dans de l'eau le sédiment $S_1$ de manière à refaire dans la première éprouvette une émulsion de hauteur H, et l'on refait simultanément pour le tout une centrifugation *équivalente* à la première (2).

---

(1) Des tables, préparées d'avance, me donnaient (en admettant la loi de Stokes), minute par minute, pour chaque température et chaque vitesse de rotation, la hauteur dont descendait un grain de rayon $a$. J'arrêtais de façon que la somme de ces hauteurs fût égale à H.

(2) Imposant même hauteur H de chute aux grains de rayon $a$.

Si $(a - \varepsilon)$ est le rayon que doit avoir un grain pour tomber pendant ce temps de la hauteur $(H - h)$, le sédiment $S_2$ des secondes éprouvettes ne contient que des grains de rayon $\leqq a$ et contient tous ceux de ces éprouvettes qui ont un rayon $\geqq (a - \varepsilon)$. Mais il en contient de plus petits. On décante et l'on met de côté le liquide $L_2$ qui le surmonte, et qui, ne contenant que des grains de rayon $\leqq (a - \varepsilon)$, ne peut plus être utilisé pour l'émulsion cherchée.

On verse le liquide $L_1$ de la première éprouvette dans les secondes, et l'on y délaie le sédiment $S_2$ en imposant la hauteur $(H - h)$. On délaie dans de l'eau jusqu'à la hauteur H le sédiment appauvri $S_1$ de la première éprouvette et l'on recommence comme précédemment. Il est clair qu'en poursuivant indéfiniment, tous les grains dont le rayon est compris entre $(a - \varepsilon)$ et $a$ se rassembleront dans le sédiment $S_2$ et que tous les grains plus petits s'en iront avec les portions $L_2$, les gros grains restant tous dans $S_1$. Bref, le sédiment $S_2$ donnera une émulsion pratiquement uniforme, où presque tous les grains auront un rayon compris entre $a$ et $(a - \varepsilon)$. Il y restera toujours quelques grains trop petits, mais en proportion aussi faible qu'on voudra.

J'ai traité dans mon fractionnement le plus soigné $1200^{g}$ de gomme-gutte, pour arriver, après quelques mois, à une fraction contenant quelques décigrammes d'une émulsion suffisamment uniforme, où le rayon des grains s'est trouvé sensiblement égal à celui que j'avais désiré obtenir.

**14. Densité de la matière qui forme les grains.** — J'ai déterminé cette densité $\Delta$ de *trois* façons différentes :

*a.* Par la méthode du flacon, comme pour une poudre insoluble ordinaire : on mesure les masses d'eau et d'émulsion qui emplissent un même flacon, puis, par dessiccation à l'étuve, la masse de résine suspendue dans l'émulsion. Cette dessiccation à $110^{\circ}$ donne un résidu très visqueux, qui ne perd plus de poids dans l'étuve et qui se solidifie à la température ordinaire en un verre transparent jaune ;

*b.* En mesurant la densité de ce verre, probablement identique à celui qui forme les grains. On y arrive le plus aisément en en mettant quelques fragments dans de l'eau, à laquelle on ajoute progressivement assez de bromure de potassium pour que ces

fragments restent suspendus, sans s'élever ni s'abaisser dans la solution, dont il suffit alors de mesurer la densité (procédé de Retgers);

*c*. En ajoutant du bromure de potassium à l'émulsion elle-même jusqu'à ce que la centrifugation ne fasse ni monter, ni descendre les grains, et en mesurant la densité du liquide ainsi obtenu.

On ne m'a pas fait de critique pouvant s'adresser à l'*ensemble* de ces trois procédés si leurs résultats concordent. Cette concordance est montrée par le Tableau suivant qui donne, des trois manières, la densité Δ :

| Nature des grains. | (*a*). | (*b*). | (*c*). |
|---|---|---|---|
| Grains de mastic (précipités de l'alcool)..... | 0,063 | 0,064 | » |
| » de gomme gutte (naturels)..... | 0,207 | 0,205 | » |
| » de gomme gutte (précipités de l'alcool)... | 0,1942 | 0,194 | 0,195 |

15. **Détermination de la masse des grains.** — Ici, plus encore que pour la densité, on ne peut avoir confiance dans la précision des résultats que s'ils sont obtenus de plusieurs façons différentes. J'ai employé trois procédés :

A. *Mesure directe du rayon à la chambre claire.* — La mesure des grains isolés comporterait de fortes erreurs (élargissement par diffraction des images de petits objets). Cette cause d'erreur est très diminuée si l'on peut mesurer la longueur d'une rangée de grains en nombre connu. Pour cela, je laissais évaporer sur le porte-objet du microscope une gouttelette d'émulsion *très* diluée non recouverte de couvre-objet. Quand l'évaporation est presque terminée, on voit, par suite d'actions capillaires, les grains courir et se rassembler par endroits, sur une seule épaisseur, en rangées assez régulières, comme des boulets sont rangés dans une tranche horizontale d'une pile de boulets. On peut alors, ou bien compter combien il y a de grains dans une rangée de longueur mesurée, ou bien combien il y a de grains serrés les uns contre les autres dans une surface régulièrement couverte (1).

Du même coup, on a une vérification d'ensemble de l'uniformité des grains triés par centrifugation. Le procédé donne

(1) Avec mon émulsion la meilleure, j'ai trouvé comme rayon $0^{\mu},373$ de la première façon (par 50 rangées de 6 à 7 grains) et $0^{\mu},369$ de la seconde (par environ 2000 grains couvrant $10^{-3}$ $cm^2$).

peut-être des nombres un peu trop forts (les rangées ne sont pas parfaites), mais il est tellement direct qu'il ne peut comporter de grosses erreurs.

Fig. 3.

B. *Pesée directe des grains.* — Au cours d'autres recherches, j'ai observé que, en milieu faiblement acide ($\frac{1}{100}$ normal), les grains se collent aux parois de verre sans s'agglutiner encore entre eux. A distance notable des parois, le mouvement brownien n'est pas modifié. Mais sitôt que les hasards de ce mouvement amènent un grain contre une paroi, ce grain s'immobilise, et, après quelques heures, tous les grains d'une préparation microscopique d'épaisseur connue (distance du porte-objet au couvre-objet) sont fixés. On peut alors compter à loisir tous ceux qui se trouvent sur les bases d'un cylindre droit arbitraire (bases dont la surface est mesurée à la chambre claire). On répète cette numération pour diverses régions de la préparation. Quand on a ainsi compté plusieurs milliers de grains, on connaît la richesse en grains de la gouttelette prélevée, aussitôt après agitation, dans une émulsion

donnée. Si cette émulsion est titrée (dessiccation à l'étuve), on a par une simple proportion la masse d'un grain.

C. *Application de la loi de Stokes.* — Supposons qu'on abandonne à elle-même, à température constante, une longue colonne verticale de l'émulsion uniforme étudiée. On sera tellement loin de la répartition d'équilibre que les grains des couches supérieures tomberont comme les gouttelettes d'un nuage sans qu'on ait pratiquement à se préoccuper du reflux dû à l'accumulation des grains dans les couches inférieures. Le liquide se clarifiera donc progressivement dans sa partie supérieure. C'est ce que l'on constate aisément sur l'émulsion contenue dans un tube capillaire vertical maintenu dans un thermostat. Le niveau du nuage qui tombe n'est jamais très net, car en raison des hasards de leur agitation, les grains ne peuvent tomber tous de la même hauteur; pourtant, en pointant le *milieu* de la zone de passage, on peut évaluer à $\frac{1}{300}$ près la valeur moyenne de cette hauteur de chute (ordre de grandeur : quelques millimètres par jour), et par suite la vitesse moyenne de cette chute.

D'autre part, Stokes a établi que la force de frottement qui s'oppose, dans un fluide de viscosité $\zeta$, au mouvement d'une sphère de rayon $a$ qui possède la vitesse $v$, est $6\pi\zeta a v$. Par suite, quand la sphère tombe d'un mouvement *uniforme* sous la seule action de la pesanteur, on a

$$6\pi\zeta a v = \frac{4}{3}\pi a^3(\Delta - \delta)g.$$

Si l'on applique cette équation à la vitesse de chute du nuage que forment les grains d'une émulsion, on a encore un moyen d'obtenir le rayon de ces grains (avec une précision double de celle qu'on a pour la vitesse de chute).

Les trois méthodes concordent, comme le montre le Tableau suivant, où les nombres d'une même ligne désignent, en microns, les valeurs qu'indiquent ces méthodes pour les grains d'une même émulsion :

| | Alignements. | Pesée. | Vitesse de chute. |
|---|---|---|---|
| I..... | 0,50 | | 0,49 |
| II..... | 0,46 | 0,46 | 0,45 |
| III..... | 0,371 | 0,3667 | 0,3675 |
| IV..... | | 0,212 | 0,213 |
| V..... | | 0,14 | 0,15 |

Ainsi l'accord se vérifie jusqu'au seuil des grandeurs ultramicroscopiques. Les mesures portant sur les émulsions III et IV, particulièrement soignées, ne donnent pas d'écart qui atteigne 1 pour 100. Chacun des rayons 0,366 et 0,212 a été obtenu par dénombrement d'environ 10000 grains.

16. **Extension de la loi de Stokes.** — Incidemment, ces expériences lèvent les doutes qu'on avait très justement exprimés (J. Duclaux) sur l'extension de la loi de Stokes à la vitesse de chute d'un nuage. La loi de Stokes fait intervenir la vitesse vraie d'une sphère par rapport au fluide, et ici on l'applique à une vitesse *moyenne* sans rapport avec les vitesses vraies des grains qui sont incomparablement plus grandes et qui varient sans cesse.

On ne peut cependant plus douter, d'après les concordances précédentes que, malgré le mouvement brownien, cette extension soit légitime (1). Mais ces expériences ne valent que pour les *liquides*. Dans les gaz, comme j'aurai à le dire plus loin, la loi de Stokes cesse de s'appliquer, non pas à cause de l'agitation des granules, mais parce que ces granules deviennent comparables au libre parcours moyen des molécules du fluide.

17. **Mise en observation d'une émulsion.** — Ce n'est pas sur une hauteur de quelques centimètres ou même de quelques millimètres, mais sur des hauteurs inférieures au dixième de millimètre qu'on peut étudier utilement les émulsions que j'ai employées. J'ai donc fait cette étude au microscope. Une gouttelette d'émulsion est déposée dans une cuve plate (par exemple une cellule Zeiss profonde de $\frac{1}{10}$ de millimètre pour numération de globules du sang) et aplatie par un couvre-objet qui ferme la cuve (couvre-objet dont les bords sont noyés dans de la paraffine pour éviter l'évaporation).

On peut placer la préparation verticalement, le corps du microscope étant horizontal : on peut avoir ainsi d'un seul coup une vue d'ensemble sur la répartition en hauteur de l'émulsion. J'ai fait de cette façon quelques observations, mais jusqu'ici aucune mesure.

On peut aussi placer la préparation horizontalement, le corps

(1) *La loi de Stokes et le mouvement brownien* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXLVII, 1908, p. 475).

du microscope étant vertical. L'objectif employé, de très fort grossissement, a une faible profondeur de champ et l'on ne voit nettement, à un même instant, que les grains d'une tranche horizontale très mince dont l'épaisseur est de l'ordre du micron. Si

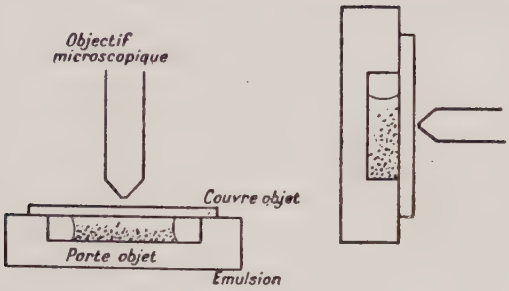



Fig. 4.

l'on élève ou abaisse le microscope, on voit les grains d'une autre tranche.

De l'une ou de l'autre manière, on constate que la répartition des grains, à peu près uniforme après l'agitation qui accompagne forcément la mise en place, cesse rapidement de l'être, que les couches inférieures deviennent plus riches en grains que les couches supérieures, mais que cet enrichissement se ralentit sans cesse, et que l'aspect de l'émulsion finit par ne plus changer. Il se réalise donc bien un état de régime permanent dans lequel la concentration décroît avec la hauteur. On a une idée de cette décroissance par la figure suivante, obtenue en plaçant l'un au-dessus de l'autre les dessins qui reproduisent la distribution des grains, à un instant donné, en cinq niveaux équidistants dans une certaine émulsion. Reste à faire des mesures précises, qui devront, si la théorie est bonne, vérifier l'équation de raréfaction (11), qu'on peut écrire, en désignant par V le volume $\frac{4}{3}\pi a^3$ de chaque grain,

$$\mathrm{RT}\log\frac{n_0}{n} = \mathrm{NV}(\Delta - \delta)gh.$$

Nous avons déjà le volume V et la densité apparente $(\Delta - \delta)$, différence entre la densité $\Delta$ du grain et celle $\delta$ (aisément connue)

du liquide intergranulaire. La distance verticale $h$ des deux tranches horizontales successivement mises au point par le microscope s'obtient en multipliant le déplacement $h'$ du microscope par l'indice de réfraction relatif des milieux que sépare le couvre-

Fig. 5.

objet. Si, par exemple, on opère avec un objectif à sec, et si le liquide intergranulaire est l'eau, $h$ est égal à $\frac{4}{3}h'$. Quant au déplacement $h'$, il se lit directement sur le tambour gradué de la vis du microscope Zeiss employé.

Il ne reste plus qu'à savoir déterminer le rapport $\frac{n_0}{n}$ des richesses en grains à deux niveaux différents.

18. **Dénombrement des grains.** — Ce rapport $\frac{n_0}{n}$ est évidemment égal au rapport moyen des nombres de grains qu'on voit au microscope, aux deux niveaux étudiés. Mais, au premier abord, ce dénombrement semble difficile : il ne s'agit pas d'objets fixes, et quand on aperçoit quelques centaines de grains qui s'agitent en tous sens, disparaissant d'ailleurs sans cesse en même temps qu'il en apparaît de nouveaux, on n'arrive pas à évaluer leur nombre, même grossièrement.

Le plus simple est certainement, quand on le peut, de faire des photographies instantanées de la tranche étudiée, puis de relever à loisir sur les clichés le nombre des images nettes de grains. Mais, en raison du grossissement nécessaire et du faible temps de pose, il faut beaucoup de lumière, et, pour les grains de diamètre inférieur à $0^{\mu},5$, je n'ai jamais pu avoir de bonnes images.

Dans ce cas, je réduisais le champ visuel en plaçant dans le plan focal de l'oculaire une rondelle opaque de clinquant percée par une aiguille d'un très petit trou rond. Dans ce champ très restreint, l'œil peut saisir d'un coup le nombre exact des grains perçus à un instant donné. Il suffit pour cela que le nombre reste inférieur à 5 ou 6. Plaçant alors un obturateur sur le trajet des rayons qui éclairent la préparation, on démasquera ces rayons à intervalles réguliers, notant successivement le nombre de grains aperçus qui seront par exemple :

3, 2, 0, 3, 2, 2, 5, 3, 1, 2, ....

Recommençant à un autre niveau, on notera de même une suite de nombres tels que :

2, 1, 0, 0, 1, 1, 3, 1, 0, 0, ....

On comprend, en raison de l'irrégularité du mouvement brownien que, par exemple, 200 lectures de ce genre remplacent une photographie instantanée qui embrasserait un champ 200 fois plus étendu (1).

(1) Dans l'une ou l'autre méthode, il y a incertitude pour quelques grains, qui ne sont plus *au point* et qui se laissent pourtant deviner. Mais cette incertitude modifie dans le même rapport $n_0$ et $n$. Par exemple, deux observateurs différents notant $\frac{n_0}{n}$ par pointés en champ visuel réduit, ont trouvé les valeurs 10,04 et 10,16.

19. **Equilibre statistique d'une colonne d'émulsion.** — Il est dès lors facile de vérifier avec précision que la répartition des grains finit par atteindre un régime permanent. Il suffit de prendre, par exemple, d'heure en heure le rapport $\frac{n_0}{n}$ des concentrations en deux niveaux déterminés. Ce rapport, d'abord voisin de 1, grandit et tend vers une limite. Pour une hauteur de $\frac{1}{10}$ de millimètre, et quand le liquide intergranulaire était de l'eau, la répartition limite était pratiquement atteinte après une heure (j'ai en particulier trouvé les mêmes rapports $\frac{n_0}{n}$ après 3 heures et après 15 jours) (1).

La répartition limite *est une répartition d'équilibre réversible*, car si on la dépasse, le système y revient de lui-même. Un moyen de la dépasser (de faire accumuler trop de grains dans les couches inférieures) est de refroidir l'émulsion, ce qui provoque un enrichissement des couches inférieures (j'insisterai tout à l'heure sur ce phénomène), puis de lui rendre sa température primitive : la distribution redevient alors ce qu'elle était.

20. **Décroissance exponentielle de la concentration.** — J'ai cherché si cette distribution, comme celle d'une atmosphère pesante, est telle que les élévations égales entraînent des raréfactions égales.

Dans une première série (précision faible; grains presque ultramicroscopiques à diamètre voisin de $0^{\mu},3$) les concentrations des grains furent mesurées en cinq niveaux équidistants de $25^{\mu}$ en $25^{\mu}$ (cuve de $110^{\mu}$). Les nombres trouvés sont proportionnels à

100, 85, 73, 58, 50,

peu différents des nombres

100, 84, 71, 59, 50,

qui sont en progression géométrique.

Mais la chute de concentration (du simple au double sur $100^{\mu}$) est ici trop faible pour que la décroissance exponentielle soit bien

(1) D'après un calcul qu'a fait à cette occasion M. Langevin, la durée d'établissement du régime permanent est proportionnelle à $\frac{h^2}{D}$, en désignant par D le coefficient de diffusion des grains.

évidente (une décroissance linéaire donnerait : 100; 87,5; 75; 62,5; et 50, c'est-à-dire presque les mêmes nombres). J'ai donc étudié, avec des grains plus gros, une raréfaction plus rapide.

Une série très soignée a été faite avec des grains de gomme-gutte ayant pour rayon $0^{\mu},212$ (méthode du champ visuel réduit). Des lectures croisées ont été faites dans une cuve profonde de $100^{\mu}$, en quatre plans horizontaux équidistants traversant la cuve aux niveaux

$$5^{\mu},\quad 35^{\mu},\quad 65^{\mu},\quad 95^{\mu}.$$

Ces lectures ont donné pour ces niveaux, par numération de 13000 grains, des concentrations proportionnelles aux nombres

$$100,\quad 47,\quad 22{,}6,\quad 12,$$

peu différents des nombres

$$100,\quad 48,\quad 23,\quad 11{,}1,$$

qui sont en progression géométrique. Ici, la concentration variait de 1 à 8 (une chute linéaire donnerait 100, 71, 42 et 13); le caractère exponentiel est bien marqué.

J'ai retrouvé la même loi, avec des raréfactions de même importance, par numération sur clichés photographiques, pour des grains plus gros, donnant l'abaissement à la concentration moitié respectivement pour des élévations de $10^{\mu}$ (gutte impure plus dense que la gomme pure, $a = 0^{\mu},29$); $6^{\mu},1$ (gutte pure, $a = 0^{\mu},367$); $6^{\mu}$ (mastic, $a = 0^{\mu},52$) et $1^{\mu},5$ (gutte, $a = 0^{\mu},6$, mesures grossières). Par exemple pour l'émulsion de mastic, 4 photographies prises à $6^{\mu}$ d'intervalle montraient respectivement

$$1880,\quad 940,\quad 530 \text{ et } 305,$$

images de grains, nombres peu différents de

$$1880,\quad 995,\quad 528 \text{ et } 280,$$

qui décroissent en progression géométrique.

Dans ce dernier cas, la concentration à une hauteur de $96^{\mu}$ serait 60000 fois plus faible qu'au fond. Aussi, en régime permanent, on n'aperçoit presque jamais de grains dans les couches supérieures de telles préparations.

Bref, la répartition exponentielle est certaine et le quotient

$$\frac{\log \frac{n_0}{n}}{gh} \frac{RT}{V(\Delta - \delta)},$$

qui dans notre théorie doit être égal à N, a pour chaque émulsion une valeur bien déterminée. Il faut voir si toutes les émulsions donnent la même valeur, et si cette valeur s'accorde avec les prévisions.

21. **Épreuve décisive.** — Dix séries d'expériences répondent à la question qui vient d'être posée. On a fait varier dans ces expériences toutes les grandeurs qui figurent dans l'expression proposée pour N, c'est-à-dire (puisque $\frac{1}{h}\log\frac{n_0}{n}$ est constant pour chaque émulsion) on a fait varier le volume V du grain, sa densité apparente $(\Delta - \delta)$ et la température. On a également fait varier la nature du grain et du liquide intergranulaire.

Les séries I, II, III, IV, VI ont été faites avec des grains de gomme gutte, les autres séries avec des grains précipités par l'eau de solutions alcooliques (probablement mieux définis chimiquement ce qui n'est d'ailleurs pas indispensable). La série I (préliminaire) a été seule faite à l'ultramicroscope; la précision en est médiocre, parce que la densité des grains, mal purifiés, est restée incertaine. J'ai fait la série V (mastic) en collaboration avec M. Dabrowski; la série VIII (glycérine à 12 pour 100 d'eau) en collaboration avec M. Niels Bjerrum. Enfin les séries IX et X (variations de la température) ont été faites sur ma demande par M. Bruhat. Pour les séries V, VI, VII, VIII, la numération des grains s'est faite sur clichés; elle a été directe (méthode du champ visuel réduit) pour les autres séries. On a généralement compté 3000 ou 4000 grains; on en a compté 13000 dans la série VI, et 17000 dans la série VII; à tous égards, ces deux séries sont les plus précises.

Le Tableau placé à la page suivante résume ces expériences et leurs résultats.

Comme on voit, les valeurs extrêmes des volumes des grains éprouvés sont dans le rapport de 1 à 48, les valeurs extrêmes des

$$\log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT}(\Delta - \delta)\, gh.$$

| TEMPÉRATURE et viscosité. | NATURE de l'émulsion. | V. $10^{15}$ | $\Delta - \delta$. | $\frac{N}{10^{22}}$. |
|---|---|---|---|---|
| Température ordinaire (20 à 24°) et viscosité voisine de celle (0,01) de l'eau à 20°. | I. Gomme gutte (variété dense). (Série préliminaire.) | 13 | 0,25 à 0,35 | 50 à 70 |
| | II. Grains naturels analogues. | 100 | 0,30 | 65 |
| | III. Grains naturels moins denses. | 115 | 0,21 | 75 |
| | IV. Grains analogues à ceux de la série III. | 370 | 0,21 | 72 |
| | V. Mastic précipité de l'alcool. | 610 | 0,063 | 70 |
| | VI. Grains naturels (gutte). | 40 | 0,207 | 70,5 |
| | VII. Gutte précipitée de l'alcool. | 206 | 0,1967 | 68,2 |
| $\zeta = 125.0,01$ | VIII. Grains analogues, dans glycérine (12 p. 100 d'eau). | 242 | —0,0314 (négative) | 72 |
| $t = -9$ $\zeta = 2.0,01$ | IX. Grains analogues, dans eau surfondue. | 225 | 0,196 | 71,7 |
| $t = +58°$ $\zeta = \frac{1}{2}.0,01$ | X. Mêmes grains, dans eau chaude. | 225 | 0,21 | 72 |

viscosités dans le rapport de 1 à 250, celles des densités apparentes dans le rapport de $(+10)$ à $(-1)$, celles enfin des températures absolues dans le rapport de 1 à 1,25. Pourtant (et quelle que soit la nature des granules ou du liquide intergranulaire), le quotient $\frac{N}{10^{22}}$ reste sensiblement constant, et voisin de 70.

Même si l'on n'avait aucun autre renseignement sur les grandeurs moléculaires, *cette constance justifierait les hypothèses si intuitives qui nous ont guidés*, et l'on accepterait sans doute comme bien vraisemblables les valeurs qu'elle assigne aux masses des molécules et des atomes.

Mais, de plus, le nombre trouvé concorde avec celui qu'avait donné la théorie cinétique pour rendre compte de la viscosité des gaz. *Cette concordance décisive ne peut laisser aucun doute sur l'origine du mouvement brownien.* Pour comprendre à quel point elle est frappante, il faut songer qu'avant l'expérience on n'eût certainement pas osé affirmer que la chute de concentration ne serait pas négligeable sur la faible hauteur de quelques microns, ce qui eût donné pour $\frac{N}{10^{22}}$ une valeur infiniment petite, et que, par contre, on n'eût pas osé affirmer davantage que tous les grains ne finiraient pas par se rassembler dans le voisinage immédiat du fond, ce qui eût indiqué pour $\frac{N}{10^{22}}$ une valeur infiniment grande.

Personne ne pensera que, dans l'immense intervalle *a priori* possible, on ait pu obtenir par hasard des nombres si voisins du nombre prévu, cela pour chaque émulsion, dans les conditions d'expérience les plus variées. *Il devient donc difficile de nier la réalité objective des molécules.* En même temps, le mouvement moléculaire nous est rendu visible. Le mouvement brownien en est l'image fidèle, ou mieux, il est déjà un mouvement moléculaire, au même titre que l'infrarouge est déjà de la lumière. Il n'y a aucun abîme entre les molécules d'oxygène et les molécules *visibles* que réalisent les grains d'une émulsion (1), pour lesquels la *molécule-gramme* devient de l'ordre de 100000 tonnes.

(1) Bien entendu, ce ne sont pas des molécules *chimiques* où tous les liens seraient de la nature de ceux qui relient dans le méthane l'atome de carbone à ceux d'hydrogène. Mais la nature des liens (cohésion ou force chimique) qui unissent les morceaux d'une molécule n'importe pas à la définition *physique* de cette molécule.

Bref, ainsi que nous l'avions pensé, UNE ÉMULSION EST UNE ATMOSPHÈRE PESANTE EN MINIATURE, ou plutôt, c'est une atmosphère à molécules colossales, déjà visibles, où la raréfaction est colossalement rapide, mais encore perceptible. A ce point de vue, la hauteur des Alpes est représentée par quelques microns, mais les molécules individuelles sont aussi hautes que des collines.

Une attention particulière peut être apportée à la série VIII, où l'action de la pesanteur, changée de signe, accumulait les grains dans les couches supérieures. Le liquide intergranulaire était de la glycérine à 12 pour 100 d'eau, très visqueuse, où le mouvement brownien, très amoindri, restait pourtant perceptible; quelques jours étaient nécessaires pour l'établissement du régime permanent. J'ai tenté de refaire ces mesures dans de la glycérine à 7 pour 100 d'eau seulement, encore deux fois plus visqueuse. Mais la répartition de régime permanent ne put être atteinte, parce que, dans ce milieu, les grains se collent aux parois de verre. J'ai plus tard fait utiliser cette circonstance même pour étendre, par une autre voie (diffusion), le domaine des vérifications (n° 37).

22. **L'influence de la température.** — Je tiens à discuter spécialement la façon dont les variations de température influent sur la répartition d'équilibre. Nous avons vu que l'équilibre d'une colonne d'émulsion (comme celui d'une colonne gazeuse) résulte de l'antagonisme entre la pesanteur (qui sollicite tous les grains dans le même sens) et l'agitation moléculaire (qui les éparpille sans cesse). Plus cette agitation sera faible, c'est-à-dire plus la température sera basse, et plus l'affaissement de la colonne sous son propre poids sera marqué. C'est bien ce que montre l'équation de répartition

$$RT\,\frac{1}{h}\log\frac{n_0}{n} = NV(\Delta - \delta)g.$$

L'*affaissement*, quand la température s'abaisse, ou l'*expansion*, quand elle s'élève, peuvent se vérifier avec précision, même sans beaucoup faire varier la température. Cela tient à ce que cette vérification n'exige pas la détermination exacte, toujours difficile, du rayon des grains de l'émulsion. Il suffit d'opérer sur la même

émulsion à une autre température T'. Écrivant l'équation de répartition pour cette température T', et divisant membre à membre par l'équation analogue en T, on trouve (¹)

$$\frac{\frac{1}{h'}\log\frac{n'_0}{n'}}{\frac{1}{h}\log\frac{n_0}{n}} = \frac{T}{T'}\,\frac{\Delta-\delta'}{\Delta-\delta}.$$

Un étudiant de mon laboratoire, M. Bruhat, a bien voulu, sur ma demande, se charger de réaliser le montage nécessaire à la vérification et s'en est acquitté de façon très habile.

La gouttelette d'émulsion est placée sur la face supérieure d'une cuve transparente mince dans laquelle un courant liquide (eau chaude ou alcool refroidi) maintient une température fixe $t^0$ (mesurée par une pince thermo-électrique). D'autre part, le couvre-objet forme le fond d'une boîte pleine de liquide (eau chaude ou solution incongelable de même indice que l'huile de cèdre) où plonge l'objectif à immersion employé (objectif à eau, ou objectif à huile de cèdre). On amène ce liquide à la température $t^0$ (vérifiée par une deuxième pince thermo-électrique) grâce à un tube de cuivre qui le traverse, et où passe une dérivation du courant liquide régulateur. La préparation, ainsi emprisonnée, prend forcément la température $t^0$.

Les numérations aux divers niveaux ont été faites en champ visuel réduit (n° 18); les hauteurs ont été mesurées en tenant compte des indices de réfraction (n° 17). On trouve ainsi que, pour une même élévation de 16$^\mu$, la concentration des grains est divisée par 7,08 à 58° et par 9,56 à $-9°$. On voit combien est manifeste l'affaissement causé par cet abaissement de 67° dans la température. Au point de vue quantitatif, l'équation à vérifier devient :

$$\frac{\log 7{,}08}{\log 9{,}56} = \frac{273-9}{273+58}\,\frac{1{,}1942-0{,}9842}{1{,}1942-0{,}9984}.$$

Le premier membre est égal à 0,867, le deuxième à 0,856. On comprend à quel point cette vérification est satisfaisante, si l'on

(¹) En négligeant la dilatation du verre qui forme le grain.

observe que les rapports de concentrations 7 au lieu de 7,08 et 9,7 au lieu de 9,56 rendraient l'égalité rigoureuse.

On voit avec quelle perfection toutes les lois des gaz s'appliquent aux émulsions. (C'est la loi de Gay-Lussac qui se trouve ici vérifiée.)

23. **La détermination précise de la constante d'Avogadro.** — Nous avons dit que la théorie des gaz, appliquée à leur viscosité, donnait les grandeurs moléculaires avec une approximation de 30 pour 100 peut-être. Les perfectionnements des mesures relatives aux gaz ne diminuent pas cette incertitude, qui tient aux hypothèses simplificatrices introduites dans les raisonnements. Il n'en est plus de même dans le cas des émulsions, où les résultats ont exactement la précision des expériences.

Une série déjà soignée (¹) m'avait donné pour $\frac{N}{10^{22}}$ la valeur 71, abaissée à 70,5 après vérification des calculs (série VI du Tableau précédent). Mais l'uniformité de l'émulsion laissait encore à désirer, et j'ai cru devoir reprendre les mesures (série VII).

J'ai dissous dans l'alcool $1^{kg}$ environ de la résine jaune qui forme les $\frac{4}{5}$ de la gomme gutte, et j'ai précipité la solution par addition d'eau. Après avoir laissé l'émulsion déposer les grains les plus gros, j'ai rassemblé, en quelques centrifugations préliminaires, environ $150^{g}$ de grains ayant un diamètre compris entre $0^{\mu},5$ et $2^{\mu}$. Ces grains, délayés dans quelques litres d'eau, ont été alors soumis à une centrifugation fractionnée qui, poursuivie pendant 4 mois, m'a donné quelques décigrammes de grains, suffisamment égaux, les opérations ayant été conduites de façon à obtenir un diamètre voisin de $\frac{3}{7}$ de micron, correspondant à un volume environ 5 fois plus grand que celui des grains de la série VI.

La *densité* du verre qui forme ces grains, mesurées (sur des fractions voisines) par les procédés que j'ai indiqués (n° 14), était de 1,1942, ce qui donne 0,1967 pour la densité apparente d'un grain (la densité de l'eau à la température 23° des expériences étant de 0,9975).

Le *rayon* des grains a été obtenu par les procédés *indépendants* décrits plus haut (n° 15), savoir :

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXLVII, 1908, p. 594.

A. Par mesure directe à la chambre claire, de deux façons; 50 rangées de 6 à 7 grains, et 2000 grains couvrant $10^{-5}$ cm², m'ont donné comme résultat moyen le rayon $0^{\mu},371$ (probablement un peu fort).

B. Par numération des grains contenus dans un volume connu d'émulsion titrée. J'ai compté 11000 grains en diverses préparations, et trouvé un rayon de $0^{\mu},3667$.

C. Par application de la loi de Stokes. Ceci m'a donné le rayon $0^{\mu},3676$ ($1 \pm 0,01$).

Le rayon $0^{\mu},3675$ a été admis dans les calculs. Ceci fait, la répartition en hauteur des grains a été étudiée sous le microscope. La concentration en divers niveaux a été notée par photographie instantanée (lumière solaire filtrée par une cuve d'eau).

J'ai compté 17000 grains sur 70 clichés, et obtenu ainsi pour la constante N la valeur

$$68,2.10^{22}$$

avec une précision que j'évalue à 3 pour 100. On pourra avoir une précision notablement plus grande, atteignant peut-être le millième, à condition de perfectionner les machines à centrifuger.

**24. Masses moléculaires absolues. Électron.** — Les masses absolues des molécules et des atomes se trouvent donc atteintes avec précision. La masse $\frac{32}{N}$ de la molécule d'oxygène est $47.10^{-24}$, celle $\frac{1,007}{N}$ de l'atome d'hydrogène est $1,47.10^{-24}$, et ainsi de suite.

On aura les *diamètres* des molécules monoatomiques en portant la valeur trouvée pour N dans l'équation de Clausius ($\pi ND^2$ égal à $\frac{v}{L\sqrt{2}}$) ce qui économise les incertitudes relatives à l'équation de Van der Waals. On trouve ainsi que le diamètre est $1,7.10^{-8}$ pour l'hélium, $2,7.10^{-8}$ pour l'argon, $2,8.10^{-8}$ pour le mercure.

Parmi les grandeurs élémentaires atteintes avec précision, il en est une qui mérite une mention particulière. C'est la charge indivisible (Helmholtz) que transporte dans l'électrolyse un ion monovalent. Puisqu'un ion-gramme transporte 96550 coulombs, c'est-

à-dire $29.10^{13}$ unités électrostatiques C.G.S., la charge élémentaire $e$ ou électron, vaudra $\frac{29.10^{13}}{N}$ de ces unités électrostatiques, et l'on aura

$$e = 4{,}25.10^{-10} \qquad \text{(U. E. C. G. S.)},$$

qui n'est guère que le cent millième des charges directement décelables par un bon électromètre.

## IV. — LES LOIS DU MOUVEMENT BROWNIEN.

**25. Le déplacement en un temps donné.** — C'est grâce au mouvement brownien que s'établit la répartition d'équilibre d'une émulsion, d'autant plus rapidement que ce mouvement est plus actif. Mais cette plus ou moins grande activité n'influe en rien sur la distribution finale, toujours la même pour les grains de même taille et de même densité apparente. Aussi avons-nous pu nous borner à étudier l'état de régime permanent, sans nous inquiéter du mécanisme par lequel il se réalise.

L'analyse détaillée de ce mécanisme a été faite par M. Einstein, en d'admirables travaux théoriques, qui ont amené la découverte de lois importantes (1). D'autre part, et bien que la publication en soit postérieure, il est certainement juste de citer, en raison de la différence des raisonnements, l'analyse seulement approchée, mais très suggestive, que M. Smoluchowski a donnée dans le même but (2).

Einstein et Smoluchowski ont fait choix du même paramètre pour caractériser l'activité du mouvement brownien. Jusqu'alors on s'était efforcé de définir une « vitesse moyenne d'agitation » en suivant aussi exactement que possible le trajet d'un grain. Les évaluations ainsi obtenues (Wiener, F. Exner, etc.) sont toujours de quelques microns par seconde pour des grains de l'ordre du micron (3).

---

(1) *Ann. de Phys.*, t. XVII, 1905, p. 549 et t. XIX, 1906, p. 371.

(2) *Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie*, juillet 1906, p. 577.

(3) Ce qui, incidemment, assignerait aux grains une énergie cinétique 100 000 fois plus faible que l'énergie moléculaire moyenne $\frac{3R}{2N}T$ (n° 4).

Mais de telles évaluations sont *grossièrement fausses*. Les enchevêtrements de la trajectoire sont si nombreux et si rapides, qu'il est impossible de les suivre et que la trajectoire notée est infiniment plus simple et plus courte que la trajectoire réelle. De même, la vitesse moyenne apparente d'un grain pendant un temps donné varie *follement* en grandeur et en direction sans tendre vers une limite quand le temps de l'observation décroît, comme on le voit de façon simple, en notant les positions d'un grain à la chambre claire de minute en minute, puis, par exemple, de 5 en 5 secondes, et mieux encore en les photographiant de vingtième en vingtième de seconde, comme l'a fait Victor Henri pour cinématographier le mouvement. On ne peut non plus fixer une tangente, même de façon approchée, en aucun point de la trajectoire, et c'est un cas où il est naturel de penser aux fonctions sans dérivée, qu'on regarderait à tort comme de simples curiosités mathématiques, puisque la nature les suggère aussi bien que les fonctions à dérivée.

Laissant donc de côté la vitesse vraie, qui n'est pas mesurable, et sans nous embarrasser du trajet infiniment enchevêtré que décrit un grain pendant un temps donné, nous prendrons comme paramètre caractéristique de l'agitation le segment rectiligne qui joint le point de départ au point d'arrivée. Ce segment sera le *déplacement* du grain pendant le temps considéré.

Supposons, provisoirement, que les grains ont la densité du liquide intergranulaire; alors leur mouvement est parfaitement irrégulier, non seulement à angle droit de la verticale (comme dans les conditions ordinaires), mais en tous sens.

En raison de cette irrégularité parfaite, les raisonnements qu'a faits Maxwell sur les vitesses moléculaires (n° 4) s'appliqueront sans retouche aux déplacements, pendant un même temps, de grains identiques. Si $f(x)\,dx$ désigne la probabilité pour qu'un déplacement ait suivant $Ox$ une composante comprise entre $x$ et $x+dx$, on aura donc d'abord (puisque toute composante est comprise entre $-\infty$ et $+\infty$)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx = 1.$$

Mais, de plus, on aura, si $E^2$ désigne le carré moyen du dépla-

cement

$$f(x)\,dx = \sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{1}{E}\,e^{-\frac{3}{2}\frac{x^2}{E^2}}\,dx,$$

qu'on peut écrire

$$f(x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,\frac{1}{\xi}\,e^{-\frac{x^2}{2\xi^2}}\,dx,$$

en désignant par $\xi^2$ le carré moyen, égal à $\frac{E^2}{3}$, de la composante du déplacement suivant un axe quelconque. Enfin, le déplacement moyen $\omega$, un peu différent de E, sera donné par

$$\omega = E\sqrt{\frac{8}{3\pi}}.$$

Supposons maintenant que, les grains étant sphériques, ils soient sollicités par une force constante en grandeur et en direction comme est la pesanteur. Leur mouvement, modifié dans la direction de cette force, ne sera pas changé à angle droit de cette direction. L'expression précédente restera donc applicable, en ce qui regarde la projection des déplacements sur un axe horizontal, pour des grains sphériques de densité quelconque.

26. **L'activité du mouvement brownien.** — L'irrégularité du mouvement d'un granule (sphérique ou non) a cette conséquence que le carré moyen du déplacement de ce granule pendant une durée donnée doit être proportionnel à cette durée. Soit en effet $\xi^2$ le carré moyen d'une composante pour une durée $\tau$ extrêmement petite, mais pourtant assez grande pour que le mouvement reste encore irrégulier, c'est-à-dire pour que deux déplacements successifs de durée $\tau$ soient *absolument indépendants* l'un de l'autre. Considérons une durée $\tau'$ égale à $p\tau$, $p$ étant un entier quelconque. Pendant cette durée, la composante $x$ subit les accroissements successifs $x_1, x_2, \ldots, x_p$ (chacun de durée $\tau$), la composante totale $x'$ est donc $(x_1 + x_2 \ldots + x_p)$ et son carré $x'^2$ est

$$x'^2 = x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_p^2 + 2\Sigma x_i x_k.$$

Si nous considérons $n$ équations analogues correspondant toujours à la durée $\tau'$, et si nous les ajoutons membre à membre, nous

aurons, après division par $n$, si $n$ est grand

$$\frac{x'^2 + x''^2 + \dots}{n} = p\,\xi^2 + \frac{2}{n}\Sigma\Sigma x_i x_k.$$

Le premier membre est le carré moyen $\xi'^2$ relatif à la durée $\tau'$, le second terme du second membre s'annule s'il y a indépendance des déplacements successifs, et l'on trouve bien, puisque $p$ est égal à $\frac{\tau'}{\tau}$

$$\frac{\xi'^2}{\tau'} = \frac{\xi^2}{\tau} = \text{const.}$$

On peut caractériser par cette constante l'*activité du mouvement brownien* pour le granule considéré.

Bref, quand on multiplie la durée par 100, on multiplie seulement par 10 le déplacement. C'est un caractère important du mouvement irrégulier, vérifié sous la seule réserve que la durée des déplacements considérés soit supérieure à la durée minimum pendant laquelle on est assuré de l'irrégularité (1).

27. **Temps minimum d'irrégularité.** — Il est au reste facile, comme l'a montré Einstein, de fixer l'ordre de grandeur de cette durée minimum à la fin de laquelle un grain *ne se souvient plus* de la vitesse $v_0$ qu'il avait au début. Elle doit être comparable au temps que mettrait le grain à s'arrêter, par frottement dans le liquide, si l'inégale compensation des chocs moléculaires ne lui rendait à chaque instant de la vitesse. En ce cas on aurait, de façon approchée (2), si $\zeta$ est la viscosité et $m$ la masse $\frac{4}{3}\pi a^3\Delta$ du grain,

$$6\pi\zeta a v = -m\frac{dv}{dt},$$

ou, par intégration évidente

$$v = v_0 e^{-\frac{6\pi a\zeta t}{m}},$$

(1) Bien que le résultat ne paraît guère douteux, je l'ai fait soumettre à une vérification quantitative. Un grand nombre de pointés ont en effet prouvé que le carré moyen du déplacement d'un grain est quatre fois plus grand pour 2 minutes que pour une demi-minute (Mlles Bolnat et Courtin : École de Sèvres).

(2) Pourvu qu'on applique la loi de Stokes (d'après laquelle la force de frottement est $6\pi\zeta a v$), non plus à une vitesse moyenne, ce qui a été expérimentalement justifié (n° 16) mais à la vitesse vraie à chaque instant.

la vitesse sera donc négligeable après un temps $\theta$ tel que $\frac{6\pi a\zeta\theta}{m}$ soit par exemple supérieur à 10. Ce temps minimum sera pour des grains de l'ordre du micron, dans l'eau, inférieur au cent-millième de seconde. Il deviendrait 100 fois plus long pour des grains 10 fois plus gros.

Le quotient $\frac{\xi^2}{\tau}$, fixe pour toute durée plus grande, caractérise l'activité du mouvement brownien, suivant la démonstration que j'ai donnée au paragraphe précédent; nous allons voir qu'il a une autre signification physique simple.

**28. La diffusion des grains d'une émulsion.** — Considérons un cylindre horizontal, plein d'une émulsion de grains identiques. La concentration $n$ des grains, pour l'abscisse $x$ et le temps $t$, est une fonction $\varphi(x,t)$ déterminée par les conditions initiales. Au temps $t$, les grains de la tranche $(x_1, x_1+dx_1)$ sont donc au nombre de $\varphi(x_1,t)dx_1$. Ceux de ces grains qui, au temps $t+\tau$, seront parvenus dans la tranche $(x, x+dx)$, c'est-à-dire qui auront subi le déplacement $(x-x_1)$, seront au nombre de

$$\varphi(x_1,t)\,dx_1 f(x-x_1)\,dx,$$

$f$ étant la fonction de probabilité dont la forme a été rappelée au n° 25. En intégrant cette expression par rapport à $x_1$ de $-\infty$ à $+\infty$, on aura le nombre total de grains présents au temps $(t+\tau)$ dans la tranche $(x, x+dx)$. En d'autres termes

$$dx\,\varphi(x,t+\tau)=dx\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(x_1,t)f(x-x_1)\,dx_1,$$

équation qui peut s'écrire, en appelant X la différence $(x-x_1)$,

$$\varphi(x,t+\tau)=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(x-\mathrm{X},t)f(\mathrm{X})\,d\mathrm{X},$$

ou bien, en utilisant le développement de Taylor, et nous rappelant (n° 25) que $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathrm{X})\,d\mathrm{X}$ est égal à 1,

$$\tau\varphi'_t(x,t)+\ldots=-\varphi'_x(x,t)\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{X}\,f(\mathrm{X})\,d\mathrm{X}-\ldots$$
$$+\frac{1}{2}\varphi'_{x^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{X}^2 f(\mathrm{X})\,d\mathrm{X}+\ldots.$$

Dans le second membre, tous les termes de la première ligne sont nuls, par le fait que $f(X)$ et $f(-X)$ ont la même valeur. Les intégrales de la seconde ligne se calculent (¹) en explicitant $f(X)$, et l'on trouve ainsi, $\xi^2$ étant toujours le carré moyen du déplacement pendant la durée $\tau$ :

$$\tau\varphi'_t + \ldots = \frac{\xi^2}{2}\varphi''_{x^2} + \xi^4[\ldots].$$

équation qui devient pour des temps très petits (néanmoins supérieurs au temps minimum d'irrégularité)

$$\varphi'_t = \frac{1}{2}\frac{\xi^2}{\tau}\varphi''_{x^2},$$

le rapport $\frac{\xi^2}{\tau}$ étant d'ailleurs égal, nous l'avons vu (n° 26), à celui qu'on pourrait mesurer pour des temps beaucoup plus grands (une minute par exemple). En appelant 2D ce rapport invariable (fixé par le choix des grains et du liquide intergranulaire), l'équation s'écrit

$$\varphi'_t = D\varphi''_{x^2}.$$

On reconnaît l'équation fondamentale de la diffusion.

*Une émulsion diffuse donc comme une solution, et le coefficient de diffusion est donné par l'équation d'Einstein :*

$$D = \frac{1}{2}\frac{\xi^2}{\tau}. \tag{1}$$

**29. Calcul des grandeurs moléculaires d'après l'activité du mouvement brownien.** — Einstein a réussi, d'autre part, à donner au coefficient de diffusion une expression dans laquelle figure la constante d'Avogadro.

Considérons un cylindre d'émulsion de grains égaux (rayon $a$), où ces grains sont sollicités par une force parallèle au cylindre, ayant même valeur F pour tous ceux d'une même section droite, force qui pourra être (mais qui n'est pas nécessairement) la pesanteur. Une fois le régime permanent établi, le nombre des grains qui traversent la section de niveau $h$ sous l'influence de la force F doit être égal au nombre de ceux qui la traversent en sens inverse par diffusion.

(¹) La première est égale à $\xi^2$, la seconde à $3\xi^4$, etc.

Soit $v$ la vitesse *moyenne* que la force F imprime à un grain dans le liquide, nous savons (n° 16) que si $\zeta$ est la viscosité, on a le droit d'écrire

$$F = 6\pi\zeta a v.$$

Si $n$ est la concentration des grains au niveau $h$, le nombre de ceux qui traversent la section par action de la force pendant le temps $dt$ est $nv\,dt$, c'est-à-dire

$$n\frac{F}{6\pi\zeta a}dt.$$

Le nombre de ceux qui passent en sens inverse par diffusion est

$$-D\frac{dn}{dh}dt,$$

et l'existence du régime permanent exige

$$n\frac{F}{6\pi\zeta a} = -D\frac{dn}{dh}.$$

Comme on peut tout aussi bien considérer que la tranche de grains $(h, h+dh)$ est maintenue en équilibre par la différence $-dp$ des pressions osmotiques sur ces deux faces, on a

$$nF\,dh = -dp.$$

Si enfin [comme nous l'avons fait (n° 10) en étendant aux émulsions les résultats de Van t' Hoff], on admet que, à concentration égale, des grains ou des molécules produisent la même pression, en sorte que $p$ soit égal à $\frac{n}{N}RT$, et par suite $dp$ à $dn\frac{RT}{N}$, l'équation qu'exige le régime permanent devient

$$-dn\frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\zeta a} = -D\,dn,$$

ou bien

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi a\zeta}. \qquad (2)$$

Dans l'eau, à la température ordinaire, si N a la valeur précédemment trouvée, le coefficient de diffusion serait donc $3,7.10^{-9}$ unités C. G. S. pour des grains ayant $1^{\mu}$ de diamètre, c'est-à-dire 1000 fois plus faible que celui du sucre.

Il suffit maintenant d'écrire que les deux expressions du coefficient de diffusion sont égales pour obtenir avec Einstein l'équation

$$\frac{\xi^2}{\tau} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi a\zeta}, \tag{3}$$

qui donne un moyen nouveau d'atteindre la constante d'Avogadro (1).

30. **Théorie plus générale. Mouvement brownien de rotation.** — En réalité, le raisonnement précédent diffère un peu de celui d'Einstein. J'ai regardé comme intuitive l'existence d'une pression osmotique pour les émulsions, et j'ai introduit, sans démonstration, comme *hypothèse* naturellement *suggérée* par les résultats de Van t' Hoff, l'extension des lois des gaz aux émulsions (n° 10). Einstein, au contraire, ayant admis certaines hypothèses pour caractériser la conception moléculaire de l'état fluide, s'efforce de développer avec rigueur tout le contenu de ces hypothèses et cherche à en *déduire* toute propriété observable. Développant la méthode inaugurée par Boltzmann et Gibbs, il a commencé par calculer l'*entropie* de l'émulsion, grâce à des considérations de probabilité (2), et c'est de l'expression trouvée pour l'entropie qu'il a déduit et l'existence et la grandeur de la pression osmotique (3).

Bientôt, d'ailleurs, en un nouvel effort (4), il a laissé de côté, comme un intermédiaire inutile, cette pression osmotique, en même temps qu'il élargissait la portée de ses prévisions. Je dois au moins dire quelques mots de cette généralisation, qui s'applique tout ensemble au mouvement brownien de translation, au *mouvement brownien de rotation*, et sans doute à bien d'autres phénomènes.

Soit un paramètre $\alpha$ relatif à un système en équilibre thermique,

---

(1) Dans sa théorie approchée, Smoluchowski donne pour $\frac{\xi^2}{\tau}$ la même expression, multipliée par $\frac{64}{27}$.

(2) *Ann. der Physik*, t. XI, 1903, p. 170.

(3) *Ann. der Physik*, t. XVII, 1905, p. 549.

(4) *Ann. der Physik*, t. XIX, 1906, p. 371.

paramètre qui, par suite de l'agitation thermique, prend avec la même probabilité toutes les valeurs possibles, tant qu'une certaine action extérieure n'intervient pas. (C'était le cas pour chacune des coordonnées du centre d'un grain soustrait à l'action de la pesanteur; c'est également le cas pour l'angle dont tourne autour d'un diamètre un grain sphérique sur lequel n'agit aucun couple, etc.) Soit $\Lambda^2$ le carré moyen de la variation spontanée du paramètre $\alpha$, en un temps $\tau$. Si $n$ désigne la concentration des systèmes pour lesquels $\alpha$ tombe entre $\alpha$ et $\alpha + d\alpha$, on conçoit que le nombre des systèmes qui, selon un mécanisme rappelant la diffusion, passe par la valeur $\alpha$, pendant le temps $dt$, par des valeurs croissantes, sera

$$-\mathrm{D}\frac{dn}{d\alpha}dt = -\frac{1}{2}\frac{\Lambda^2}{\tau}\frac{dn}{d\alpha}dt.$$

cette égalité se démontrant de façon toute semblable à celle qui nous a réussi dans le cas du déplacement des grains.

Supposons maintenant qu'on laisse intervenir une action extérieure dérivant du potentiel $\Phi(\alpha)$ (pesanteur, couple orientant, etc.). Un régime permanent s'établira bientôt, avec accumulation des systèmes au voisinage de la valeur $\alpha_0$ correspondant à l'équilibre stable. Dans cet état stationnaire, pour chaque valeur $\alpha$, il passe autant de systèmes vers $\alpha_0$ sous l'action des forces extérieures qu'il en passe dans le sens inverse par diffusion.

Or chaque système considéré isolément, soumis à l'action $\Phi'(\alpha)$ lui obéit avec une vitesse moyenne uniforme $\frac{d\alpha}{dt}$, proportionnelle à cette action, et telle que

$$\mathrm{K}\frac{d\alpha}{dt} = \Phi'(\alpha),$$

équation qui est la généralisation de la loi de Stokes. Pour une sphère pesante sollicitée par son poids, K est égal à $6\pi a\zeta$; *pour une sphère tournant sous l'action d'un couple,* K *est égal à* $8\pi a^3\zeta$, etc.

L'existence du régime stationnaire exige donc

$$-\frac{1}{2}\frac{\Lambda^2}{\tau}\frac{dn}{d\alpha}dt = \frac{n}{\mathrm{K}}\Phi'(\alpha)\,dt.$$

Enfin, nous admettrons que si $n$ et $n_0$ sont, en régime perma-

nent, les concentrations relatives aux valeurs $\alpha$ et $\alpha_0$, on a

$$n = n_0 e^{-\frac{N}{RT}W},$$

W désignant le travail nécessaire pour amener un des systèmes de l'état $\alpha_0$ à l'état $\alpha$. Cette loi de répartition contient comme cas particulier la loi de répartition d'une colonne verticale pesante; je ne lui donnerai pas ici d'autre justification et signalerai seulement qu'Einstein l'obtient par des évaluations de probabilité.

Dès lors qu'on l'admet, on a, en différentiant

$$dn = -\frac{N}{RT} n\, dW = -\frac{N}{RT} n \Phi'(\alpha)\, d\alpha,$$

relation qui impose elle-même à la relation en $\frac{\Lambda^2}{\tau}$ (qu'on venait d'obtenir) la forme

$$\frac{\Lambda^2}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{2}{k}$$

qui est la forme générale de l'équation d'Einstein.

Dans le cas du *mouvement brownien de rotation*, $\Lambda^2$ désignera le carré moyen de la composante de l'angle de rotation autour d'un axe (on devra se limiter à des rotations ne dépassant pas quelques degrés) et l'on aura

$$\frac{\Lambda^2}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^3 \zeta}. \tag{4}$$

Telle est dans ses grandes lignes la belle théorie qu'on doit à Einstein. Elle se prête à un contrôle expérimental précis, *dès qu'on sait préparer des grains de rayon mesurable*. Je me suis donc trouvé en état de tenter ce contrôle, lorsque, grâce à M. Langevin, j'ai eu connaissance de cette théorie.

Comme on va voir, les expériences que j'ai faites ou dirigées en démontrent la complète exactitude.

## V. — CONTROLE EXPÉRIMENTAL DE LA THÉORIE D'EINSTEIN.

**31. Vérification quantitative de la loi de Gauss-Laplace.** — Nous avons admis au seul aspect du mouvement brownien qu'il est parfaitement irrégulier (à angle droit de la direction de la pesanteur).

On a un moyen précis de constater cette irrégularité en notant, à la chambre claire, les déplacements successifs d'un même grain, pendant des durées égales. On voit par exemple sur la figure ci-jointe, à un grossissement tel que 16 divisions représentant $5o^{\mu}$, trois dessins obtenus en traçant les projections horizontales des

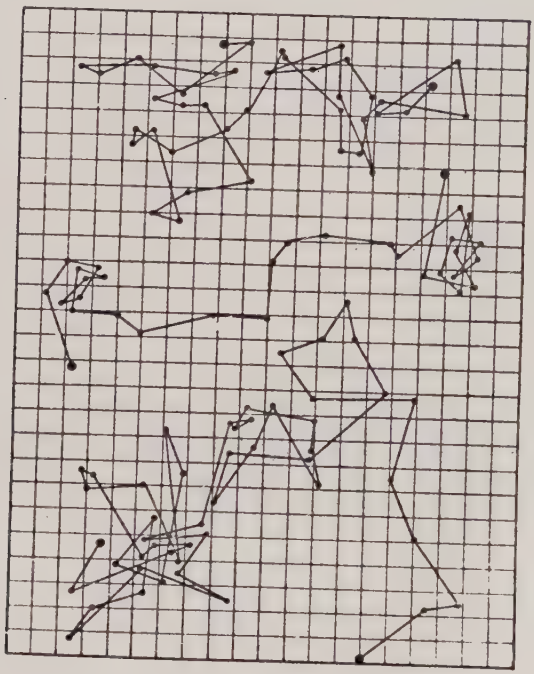


Fig. 6.

segments qui joignent les positions consécutives d'un même grain de mastic de rayon égal à $o^{\mu},53$, pointé de 3o en 3o secondes (¹).

On voit sur la même figure qu'on a sans difficulté les pro-

(¹) Bien entendu, une telle figure donne une idée très affaiblie du prodigieux enchevêtrement de la trajectoire réelle ; si l'on avait fait des pointés de seconde en seconde, chaque segment eût été remplacé par une ligne brisée de 3o côtés relativement aussi compliquée que le dessin total, et ainsi de suite. J'ai à peine besoin d'observer que, sur de tels dessins, il sera facile de vérifier la constance du rapport $\frac{\overline{\Sigma}^2}{\tau}$ (n° 26).

jections de ces segments sur un axe horizontal quelconque. Si le mouvement est réellement irrégulier, ces projections doivent se répartir autour de leur moyenne zéro suivant la *loi du hasard*, c'est-à-dire que, sur $\mathfrak{N}$ segments considérés, il y en aura

$$\mathfrak{N}\int_{x_1}^{x_2}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\xi}e^{-\frac{x^2}{\xi^2}}dx$$

qui auront une projection comprise entre $x_1$ et $x_2$, le carré moyen $\xi^2$ étant mesuré, soit en prenant la moyenne des carrés des projections sur l'axe, soit (plus sûrement sans doute) en prenant la moitié de la moyenne $\rho^2$ des carrés des projections sur un plan horizontal (directement données par le pointage à la chambre claire).

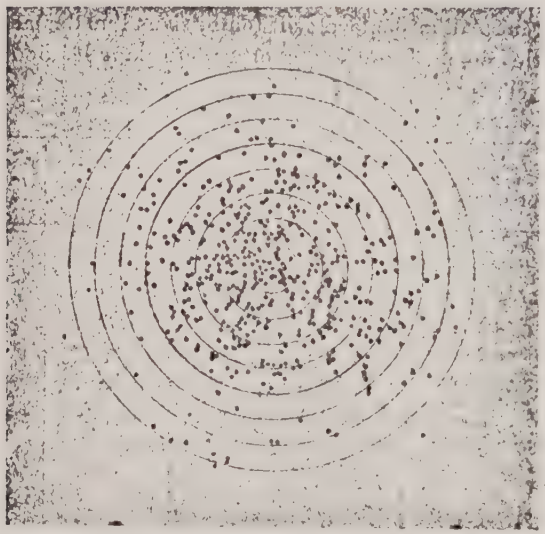
M. Chaudesaigues a fait ce calcul pour des déplacements subis en 30 secondes par des grains de gomme gutte ($a = 0{,}212$) dont j'avais étudié la répartition en hauteur (série VI, n° 21). Les nombres $n$ de déplacements ayant leur projection comprise entre deux limites données multiples de $1^{\mu},7$ (qui correspondait à $5^{mm}$ du quadrillage), sont indiqués dans le Tableau suivant :

| Projections (en $\mu$) comprises entre | Première série | | Seconde série | |
|---|---|---|---|---|
| | $n$ trouvé. | $n$ calculé. | $n$ trouvé. | $n$ calculé. |
| 0 et 1,7.... | 38 | 48 | 48 | 44 |
| 1,7 et 3,4.... | 44 | 43 | 38 | 40 |
| 3,4 et 5,1.... | 33 | 40 | 36 | 35 |
| 5,1 et 6,8.... | 33 | 30 | 29 | 28 |
| 6,8 et 8,5.... | 35 | 23 | 16 | 21 |
| 8,5 et 10,2.... | 11 | 16 | 15 | 15 |
| 10,2 et 11,9.... | 14 | 11 | 8 | 10 |
| 11,9 et 13,6.... | 6 | 6 | 7 | 5 |
| 13,6 et 15,3.... | 5 | | 4 | 4 |
| 15,3 et 17,0.... | 2 | 2 | 4 | 2 |

Une autre vérification, plus frappante encore, dont je dois l'idée à Langevin, consiste à transporter parallèlement à eux-mêmes les déplacements horizontaux observés, de façon à leur donner une origine commune. Les extrémités des vecteurs ainsi obtenus doivent se répartir autour de cette origine comme les balles tirées sur une cible se répartissent autour du but. C'est ce qu'on voit sur la figure ci-contre où sont réparties 500 observations que j'ai faites

sur des grains de rayon égal à $0^{\mu},367$, pointés de 30 en 30 secondes. Le carré moyen $\rho$ de ces déplacements était $61,6.10^{-8}$

Fig. 7.



(ce qui donne $\rho$ égal à $7^{\mu},84$). Les cercles tracés sur la figure ont pour rayons successifs

$$\frac{\rho}{4},\quad \frac{2\rho}{4},\quad \frac{3\rho}{4},\quad \ldots.$$

Ici encore le contrôle est quantitatif. On voit aisément que la loi de hasard impose l'expression

$$\frac{1}{2\pi\xi^2}e^{-\frac{r^2}{2\xi^2}}2\pi r\,dr$$

pour la probabilité d'un déplacement horizontal compris entre $r$ et $r+dr$, expression qui s'écrit, remplaçant $2\xi^2$ par le carré moyen $\rho^2$ du déplacement horizontal

$$\frac{2}{\rho^2}e^{-\frac{r^2}{\rho^2}}r\,dr,$$

dont l'intégrale est $\left(-e^{-\frac{r^2}{\rho^2}}\right)$, en sorte que le nombre des déplacements compris entre deux valeurs de $r$ se calcule immédiatement.

On lit dans le Tableau suivant, à côté de la probabilité $\mathfrak{P}$ pour que l'extrémité d'un déplacement tombe dans l'un des anneaux de la figure, les nombres $n$ calculés et trouvés pour les 500 déplacements observés.

| DÉPLACEMENT compris entre | $\mathfrak{P}$. | $n$ CALCULÉ. | $n$ TROUVÉ. |
|---|---|---|---|
| $0$ et $\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,063 | 32 | 34 |
| $\frac{\rho}{4}$ et $2\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,167 | 83 | 78 |
| $2\frac{\rho}{4}$ et $3\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,214 | 107 | 106 |
| $3\frac{\rho}{4}$ et $4\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,210 | 105 | 103 |
| $4\frac{\rho}{4}$ et $5\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,150 | 75 | 75 |
| $5\frac{\rho}{4}$ et $6\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,100 | 50 | 49 |
| $6\frac{\rho}{4}$ et $7\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,054 | 27 | 30 |
| $7\frac{\rho}{4}$ et $8\frac{\rho}{4}$ ..... | 0,028 | 14 | 17 |
| $8\frac{\rho}{4}$ et $\infty$ ..... | 0,014 | 7 | 9 |

Une troisième vérification se trouve enfin dans l'accord des valeurs calculées et trouvées pour le quotient $\frac{\varepsilon}{\rho}$ du déplacement horizontal moyen par la racine carrée $\rho$ du carré moyen de déplacement. De façon toute semblable à celle qui donne la vitesse moléculaire moyenne $\Omega$ à partir du carré moyen $U^2$ de la vitesse (n° 4 et 25), on peut montrer (1) qu'on doit avoir, si le mouvement

(1) J. PERRIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 1909, p. 85.

est irrégulier,

$$\frac{\varepsilon}{\rho} = \sqrt{\frac{\pi}{4}}$$

(le déplacement moyen étant donc sensiblement les $\frac{8}{9}$ de $\rho$). Pour 360 déplacements de grains ayant un rayon de $0^{\mu},53$ j'ai trouvé $\frac{\varepsilon}{\rho}$ égal à 0,886 au lieu de 0,894 prévu.

Bref, l'irrégularité du mouvement brownien est quantitativement rigoureuse et c'est là sans doute une des plus belles applications de la loi du hasard.

32. **Épreuve expérimentale de la théorie d'Einstein (déplacements).** — En même temps qu'il publiait ses formules, Einstein observait que l'ordre de grandeur du mouvement brownien semblait tout à fait correspondre aux prévisions de la théorie cinétique. Smoluchowski, de son côté, arrivait à la même conclusion dans une discussion approfondie des données alors utilisables (indifférence de la nature et de la densité des grains, observations qualitatives sur l'accroissement d'agitation quand la température s'élève ou quand le rayon diminue, évaluation grossière des déplacements pour des grains de l'ordre du micron).

On pouvait dès lors sans doute affirmer que le mouvement brownien n'est sûrement pas plus que 5 fois plus vif, et sûrement pas moins que 5 fois moins vif que l'agitation prévue. Cette concordance approximative dans l'ordre de grandeur et dans les propriétés qualitatives donnait tout de suite une grande force à la théorie cinétique du phénomène.

Il ne fut publié, jusqu'en 1908, aucune vérification, ou tentative de vérification qui ajoute le moindre renseignement à ces remarques d'Einstein et Smoluchowski (1). Vers ce moment se place une

(1) Il est impossible de faire exception pour celui des travaux de Svedberg (par ailleurs si intéressants) qui se rapporte au mouvement brownien (*Z. für Electrochemie*, t. XII, 1906, p. 853 et 909; *Nova Acta Reg. Soc. Sc.*, Upsala 1907). En effet :

1° Les longueurs données comme déplacements sont de 6 à 7 fois trop fortes, ce qui, en les supposant correctement définies, ne marquerait aucun progrès, spécialement sur la discussion due à Smoluchowski;

2° Et ceci est beaucoup plus grave, Svedberg a cru que le mouvement brownien devenait *oscillatoire* pour les grains ultramicroscopiques. C'est la *longueur*

intéressante vérification partielle due à Seddig (1). Cet auteur a comparé, à diverses températures entre 5° et 90°, les déplacements subis de dixième en dixième de seconde par des grains ultramicroscopiques de cinabre jugés égaux. Si la formule d'Einstein est exacte, les déplacements moyens $\varepsilon'$ et $\varepsilon$ aux températures T et T' (viscosités $\zeta$ et $\zeta'$) auront pour rapport

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{T'}{T}}\sqrt{\frac{\zeta}{\zeta'}},$$

ce qui, pour l'intervalle 17°-90°, qui a été le plus étudié (250 lectures pour chaque température) ferait prévoir :

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{273 + 90}{273 + 17}}\sqrt{\frac{0,011}{0,00592}} = 1,12 \times 1,86,$$

c'est-à-dire 2,05. L'expérience donne 2,2. L'écart paraît bien inférieur aux erreurs possibles de l'expérience. Incidemment, ces mesures de Seddig prouvent l'influence de la viscosité plus que celle de la température ($\frac{1}{7}$ fois plus faible dans l'exemple donné, et qu'il sera difficile de rendre très notable).

Ayant des grains de rayon exactement mesurable, je me suis trouvé en état vers la même époque de faire des mesures absolues et de soumettre à un contrôle précis et complet la théorie d'Einstein (2), en recherchant si le quotient

$$\frac{\tau}{\xi^2} \frac{RT}{3\pi a \zeta}$$

est bien indépendant de l'émulsion et a la valeur déjà trouvée pour N (3).

---

*d'onde* (?) de ce mouvement qu'il assimile au déplacement d'Einstein. Il est évidemment impossible de vérifier une théorie en se fondant sur un phénomène qui, supposé exact, *serait en contradiction absolue avec cette théorie elle-même*. J'ajoute que, à aucune échelle, le mouvement brownien ne présente de caractère oscillatoire.

(1) *Physik. Zeitschr.*, t. IX, 1908, p. 765.

(2) *Comptes rendus de l'Acad.*, t. CXLVII, 1908, p. 1044; *Ann. de Chimie et Phys.*, sept. 1909, p. 75-90; *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 1380.

(3) Cela était alors douteux (*voir* COTTON, *Revue du mois*, 1908), car un enregistrement cinématographique tenté par V. Henri avait paru très défavorable à la théorie d'Einstein (*Comptes rendus*, 1908). J'ai été alors très frappé de la facilité avec laquelle beaucoup de physiciens, des plus attachés à la théorie cinétique,

33. **Constante d'Avogadro, tirée du mouvement brownien.** — J'ai fait ou dirigé dans ce but sept séries de mesures, en changeant autant que j'ai pu les conditions de l'expérience, particulièrement la viscosité et la taille des grains. Ces grains étaient pointés à la chambre claire (¹), le microscope étant vertical, ce qui donne les déplacements horizontaux (par comparaison avec un micromètre objectif). Les pointages ont été généralement faits de 30 en 30 secondes, à raison de quatre pour chaque grain.

J'ai mis en train la méthode (série I) avec l'aide de M. Chaudesaigues, qui a bien voulu se charger (séries II et III) des mesures relatives à des grains ($a = 0^{\mu},212$) dont la répartition en hauteur m'avait donné une bonne détermination de N. Il a utilisé un objectif à sec (dispositif d'ultramicroscopie). Les séries suivantes ont été faites avec l'objectif à immersion, qui permet de mieux connaître la température de l'émulsion (dont les variations importent, à cause des variations de viscosité qu'elles entraînent). J'ai fait la série IV (mastic) en collaboration avec M. Dabrowski, la série VI (liquide très visqueux, où $\xi$ était de l'ordre de $2^{\mu}$ par 5 minutes) en collaboration avec M. Bjerrum. La série V se rapporte à deux grains très gros de mastic (obtenus comme nous verrons bientôt) de diamètre directement mesuré à la chambre claire, et en suspension dans une solution d'urée de même densité que le mastic.

Le Tableau suivant, où on lit, pour chaque série, la valeur moyenne de la viscosité $\zeta$, le rayon $a$ des grains, leur masse $m$ et le nombre approximatif des déplacements utilisés, résume ces expériences.

---

furent prompts à admettre que le calcul d'Einstein devait contenir des hypothèses injustifiées. Cela m'a prouvé combien est au fond limité le crédit que nous accordons aux théories, qui sont des instruments de découverte plutôt que de véritables démonstrations.

(¹) Une difficulté réelle est de ne pas perdre de vue le grain, qui monte et descend sans cesse.

$$\frac{\xi^2}{\tau} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi a\zeta}.$$

| $100\zeta$. | NATURE DE L'ÉMULSION. | RAYON des grains. | MASSE $m.10^{12}$. | DÉPLACEMENTS utilisés. | $\frac{N}{10^{22}}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | I. Grains de gomme-gutte.. | $\mu$ 0,50 | 600 | 100 | 80 |
| 1 | II. Grains analogues..... | 0,212 | 48 | 900 | 69,3 |
| 4 à 5 | III. Mêmes grains dans eau sucrée (35 pour 100) (température mal connue). | 0,212 | 48 | 400 | 55 |
| 1 | IV. Grains de mastic..... | 0,52 | 650 | 1000 | 72,5 |
| 1,3 | V. Grains énormes (mastic) dans solution d'urée (27 pour 100)..... | 5,50 | 750000 | 100 | 78 |
| 125 | VI. Grains de gomme gutte dans glycérine (10 parties d'eau pour 100)... | 0,385 | 290 | 100 | 64 |
| 1 | VII. Grains de gomme gutte bien égaux..... | 0,367 | 246 | 1500 | 68,8 |

Comme on voit, les valeurs extrêmes des masses sont dans un rapport supérieur à 15000 et les valeurs extrêmes des viscosités dans le rapport de 1 à 125. Pourtant, et quelle que fût la nature du liquide intergranulaire ou des grains le quotient $\frac{N}{10^{22}}$ est resté voisin de 70 comme dans le cas de la répartition en hauteur (1).

(1) On peut adjoindre à ces résultats des mesures postérieures de Zangger (Zürich, 1911) faites sur les déplacements *latéraux* de gouttelettes de mercure

Cette remarquable concordance prouve l'exactitude rigoureuse de la formule d'Einstein et confirme de façon éclatante la théorie moléculaire.

34. **Valeur précise de la constante d'Avogadro.** — Les mesures les plus précises (série VII) se rapportent aux grains les plus égaux que j'ai préparés. La préparation et l'objectif (à immersion) étaient noyés dans l'eau, ce qui permet la mesure exacte de la température (et par suite de la viscosité). Les rayons éclairants, assez faibles, étaient filtrés par une cuve d'eau. L'émulsion était très diluée. Le microscope était mis au point sur le niveau (6$^{\mu}$ au-dessus du fond) dont la hauteur $h$ est telle qu'un grain de la taille considérée a même probabilité pour se trouver au-dessus ou au-dessous de ce niveau. Pour ne pas être tenté de choisir des grains par hasard un peu plus visibles (c'est-à-dire un peu plus gros que la moyenne), ce qui élèverait un peu N, je suivais le premier grain qui se présentait dans le centre du champ. Puis je déplaçais latéralement de 100$^{\mu}$ la préparation, je suivais de nouveau le premier grain qui se présentait dans le centre du champ, à la hauteur $h$, et ainsi de suite. *La valeur obtenue* 68,8 *concorde à* $\frac{1}{100}$ *près avec celle que m'a donnée la répartition en hauteur.*

*J'admettrai donc, pour la constante d'Avogadro, la valeur*

$$68{,}5.10^{22},$$

d'où résulte :

Pour l'électron, la valeur

$$4{,}2.10^{-10};$$

Pour la constante $r$ $\left(\text{égale à } \frac{R}{N}\right)$, la valeur

$$1{,}2.10^{-16};$$

Pour la masse de l'atome d'hydrogène, en grammes,

$$1{,}47.10^{-24}$$

---

tombant dans l'eau. Ces mesures ont ceci d'intéressant qu'on peut les faire porter sur une seule goutte, dont le rayon s'obtient d'après la vitesse moyenne de chute. Mais cette application de la loi de Stokes à une sphère liquide ne va pas sans une incertitude qui affecte le résultat trouvé pour $\frac{N}{10^{22}}$ (62 à 79).

et, pour la masse, 1840 fois plus petite, de l'un des corpuscules qui charrient l'électricité négative des rayons cathodiques ou des rayons β,

$$0{,}80.10^{-27}.$$

35. **Mesures du mouvement brownien de rotation.** — Nous avons vu (n° 30) que la théorie généralisée d'Einstein s'applique au mouvement brownien de rotation, la formule s'écrivant alors

$$\frac{A^2}{\tau} = \frac{RT}{N}\frac{1}{4\pi a^3 \zeta}$$

où $A^2$ désigne le tiers du carré moyen de l'angle de rotation pendant le temps $\tau$.

En vérifiant cette formule, on vérifie du même coup les évaluations de probabilité qui figurent dans sa démonstration et qu'on retrouve quand on veut établir l'*équipartition de l'énergie*, c'est-à-dire, dans le cas actuel, l'égalité moyenne des énergies de rotation et de translation. Les difficultés mêmes que nous avons vu récemment s'élever au sujet de cette équipartition augmentent l'utilité d'une vérification.

Mais cette formule indique une rotation moyenne d'environ 8° par centième de seconde, pour des sphères de 1$^{\mu}$ de diamètre, rotation bien rapide pour être perçue (d'autant qu'on ne distingue pas de points de repère sur des sphérules si petits), et qui à plus forte raison échappe à la mesure. Et, en effet, cette rotation n'avait fait l'objet d'aucune étude expérimentale, même qualitative.

J'ai tourné la difficulté en préparant de très gros sphérules de gomme gutte ou de mastic. J'y suis arrivé, après quelques tâtonnements, en précipitant la résine de sa solution alcoolique, non plus, comme d'habitude, par addition brusque d'un grand excès d'eau (ce qui donne des grains de diamètre généralement inférieur au micron), mais en rendant très progressive la pénétration de l'eau précipitante. C'est ce qui se passe quand on fait arriver très lentement de l'eau pure, au moyen d'un entonnoir à pointe effilée, sous une solution (étendue) de résine dans l'alcool. L'eau diffuse alors lentement dans l'alcool et les grains qui se forment dans la zone de passage ont couramment un diamètre d'une douzaine de microns.

Ces grains semblent des billes de *verre* transparent (qu'on *brise* facilement en fragments irréguliers) fréquemment sans défaut, mais fréquemment aussi contenant à leur intérieur des inclusions visibles (¹), *points de repère grâce auxquels on perçoit facilement, cette fois, le mouvement brownien de rotation.*

Mais le poids énorme de tels grains les maintient sans cesse au voisinage immédiat du fond, où leur mouvement brownien (translation et rotation) peut être altéré par des phénomènes d'adhésion. J'ai donc cherché, par dissolution de substances convenables, à donner au liquide intergranulaire la densité des grains. A la dose nécessaire pour amener ainsi les grains à *flotter* au sein du liquide, toutes ces substances ont *coagulé* mes grains (les accolant en *grappes de raisin*), et par là se sont montrées inutilisables, sauf une seule, l'*urée*.

Dans de l'eau à 27 pour 100 d'urée, j'ai pu suivre l'agitation des grains (série V du Tableau précédent). J'ai de même, assez grossièrement, pu mesurer leur rotation. Pour cela, je pointais à intervalles de temps égaux la position de certains défauts, ce qui permet ensuite, à loisir, de retrouver l'orientation de la sphère à chacun de ces instants, et de calculer approximativement sa rotation d'un instant à l'autre. Les calculs numériques, appliqués à environ 200 mesures d'angle faites sur des sphères ayant 13$^{\mu}$ de diamètre, m'ont donné pour N, par application de la formule d'Einstein, la valeur $65.10^{22}$ alors que la valeur probablement exacte est $69.10^{22}$. En d'autres termes, si l'on part de cette dernière valeur de N, on prévoit, en degrés, pour $\sqrt{\Delta^2}$, par minute, la valeur

$$14^{\circ}$$

et l'on trouve expérimentalement

$$14^{\circ},5.$$

L'écart se trouve être bien inférieur aux erreurs permises par

(¹) Ces inclusions ne modifient pas appréciablement la densité du grain : dans une solution aqueuse d'urée, des grains de mastic se suspendent pour la même teneur en urée, qu'ils contiennent ou ne contiennent pas d'inclusions. J'ai discuté ailleurs la nature de ces inclusions (*Ann. de Chim. et Phys.* sept. 1909, p. 88), faites probablement d'une pâte visqueuse renfermant encore une trace d'alcool.

l'approximation médiocre des mesures et des calculs. Cette concordance est d'autant plus frappante qu'on ignorait *a priori* même l'ordre de grandeur du phénomène. La masse des grains observés est 70000 fois plus grande que celle des plus petits grains étudiés pour la répartition en hauteur.

Des mesures plus précises seront faites, mais on ne peut douter, dès à présent, de la validité de la loi.

36. **La diffusion des grosses molécules.** — Pour achever d'établir les diverses lois prévues par Einstein, il ne nous reste plus qu'à attaquer expérimentalement le problème de la diffusion des émulsions, ce qui nous donnera N par l'équation

$$D = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{6\pi a\zeta},$$

la vérification devant consister en ceci qu'on trouverait même valeur du quotient $\frac{RT}{6\pi a\zeta D}$ pour toute émulsion cette valeur étant voisine de $70.10^{22}$.

Il convient de citer d'abord, en ce sens, l'application qu'Einstein lui-même a faite de cette équation dans le cas de la diffusion du sucre dans l'eau. Cette extension suppose : 1° qu'on peut regarder les molécules de sucre comme à peu près sphériques, et 2° que la loi de Stokes s'applique à ces molécules. (On ne pourrait donc être surpris si l'on ne retrouvait qu'assez grossièrement l'ordre de grandeur attendu.)

L'équation en question, appliquée au sucre à 18° donne, 0,0105 étant à cette température la viscosité de l'eau pure *intergranulaire* (et non pas de l'eau sucrée),

$$aN = \frac{RT}{D}\,\frac{1}{6\pi\zeta} = \frac{83,2.10^6.291}{\left(\frac{0,33}{86400}\right)}\,\frac{1}{6\pi.0,0105}$$

ou

$$aN = 3,2.10^{16}.$$

Reste à trouver une autre relation entre $a$ et N.

Einstein en obtient une en calculant le volume vrai N. $\frac{4}{3}\pi a^3$, à partir de la viscosité de l'eau sucrée. Pour y arriver, il montrait,

en conséquence des lois du frottement intérieur (1), que la viscosité $\zeta'$ d'une émulsion (étendue) formée de sphérules doit être

$$\zeta' = \zeta\left(1 + \frac{\varphi}{v}\right),$$

$\zeta$ étant la viscosité du liquide intergranulaire et $\varphi$ le volume vrai total des sphérules présents dans un volume $v$ d'émulsion.

Appliquant au sucre, il trouvait le volume vrai $\left(\frac{4}{3}\pi N a^3\right)$ des molécules d'une molécule-gramme de sucre dissoute dans un volume $v$. Il obtenait ainsi (1905) la valeur $40.10^{22}$ pour N (2).

Quelques années plus tard, M. Bancelin, qui travaillait dans mon laboratoire, désira vérifier la formule en $\frac{\zeta'}{\zeta}$ (vérification facile pour des émulsions de gomme-gutte ou de mastic). Il vit aussitôt que l'écart des viscosités était certainement plus grand que l'écart indiqué.

Averti de ce désaccord, M. Einstein découvrit qu'une erreur de calcul s'était glissée dans sa théorie et que la formule exacte devait être (3)

$$\zeta' = \zeta\left(1 + 2{,}5\frac{\varphi}{v}\right),$$

cette fois d'accord avec les mesures de M. Bancelin (4) qui

---

(1) *Ann. der Physik*, 1905.

(2) On peut rapprocher de ce résultat une vérification postérieure de la formule de diffusion, par Svedberg (*Z. für phys. Chem.*, t. LXVII, 1909, p. 105), pour des solutions colloïdales d'or, à grains amicroscopiques. Le diamètre des grains, évalué, d'après Zsygmondy, à $0{,}5.10^{-7}$ (à 100 pour 100 près) et le coefficient de diffusion (égal aux $\frac{1}{2}$ de celui du sucre) donneraient pour N environ $66.10^{22}$. La grande incertitude dans la mesure (et même dans la définition), du rayon de ces granules *invisibles* (qui sont probablement des éponges irrégulières de tailles *très variées*) rend en somme ces résultats moins probants que ceux qu'Einstein avait tirés de la diffusion de molécules *à peine moins grosses*, et du moins identiques entre elles.

On accordera plus d'intérêt aux mesures *relatives* où Svedberg compare la diffusion de deux solutions colloïdales d'or, les grains de l'une étant (en moyenne) 10 fois plus petits que les grains de l'autre : il a tiré de mesures colorimétriques cette conclusion qu'au travers de membranes identiques il passe 10 fois plus de ces petits grains que des gros. C'est bien ce qui doit arriver, par application de la formule (si toutefois les pores du parchemin sont assez gros).

(3) Einstein, *Ann. der Physik*, 1911.

(4) Bancelin, *Comptes rendus*, 1911.

donnent à peu près

$$\zeta' = \zeta\left(1 + 2{,}7\frac{\varphi}{v}\right).$$

La valeur qui s'ensuit pour N est alors

$$65.10^{22},$$

valeur remarquablement approchée. Ceci nous force à croire que les molécules de sucre ont une forme assez ramassée, sinon sphérique, et, de plus, que la loi de Stokes est encore assez bien applicable (dans l'eau) pour des molécules sans doute relativement grosses, mais enfin dont le diamètre n'atteint pas le millième de micron.

37. **Dernière épreuve expérimentale. La diffusion de granules visibles.** — D'après sa démonstration même, l'équation

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi a\zeta},$$

qui ne peut qu'être approchée pour des molécules, a chance d'être rigoureusement vérifiée pour les sphérules des émulsions que j'ai étudiées. En fait, puisque cette équation est la conséquence nécessaire de la loi de Stokes et de la loi de répartition en hauteur (29), elle peut être regardée comme vérifiée dans le même domaine que ces deux lois.

Il est cependant d'un intérêt certain de faire des mesures *directes* de diffusion, mais cet intérêt sera plus grand si l'on fait ces mesures de manière à étendre encore le domaine où l'on aura vu se vérifier, pour les émulsions, les lois des gaz parfaits.

Aussi, quand M. Léon Brillouin me fit part de son désir de compléter le contrôle expérimental de la théorie d'Einstein en étudiant la diffusion des émulsions, je lui conseillai la méthode suivante, qui utilise la particularité même qui m'avait empêché d'étudier un régime permanent dans la glycérine pure, où les grains se collent à la paroi de verre quand par hasard ils la rencontrent (21). Bien entendu, la même technique s'appliquerait à la diffusion plus rapide des granules dans l'eau acidulée (où ils se collent aussi au verre).

Considérons une paroi verticale de verre qui limite une émul-

sion, d'abord à répartition uniforme, de grains de gomme-gutte dans la glycérine, le nombre de grains par unité de volume étant $n$. Cette paroi, qui fonctionne comme parfaitement absorbante, capture tous les grains que le hasard du mouvement brownien amène à son contact, en sorte que l'émulsion s'appauvrit progressivement par diffusion vers la paroi, en même temps que le nombre $\mathfrak{N}$ de grains collés par unité de surface va en croissant. La variation de $\mathfrak{N}$ en fonction du temps déterminera le coefficient de diffusion.

La paroi absorbante observée sera la face postérieure du couvre-objet qui limite une préparation maintenue verticalement à température bien constante.

La distance du porte-objet sera assez grande ($0^{mm},5$ à $1^{mm}$) pour que, pendant les quelques jours d'observation, l'absorption par le couvre-objet soit ce qu'elle serait si l'émulsion s'étendait à l'infini (1).

Le raisonnement approché qui suit permet de tirer des mesures le coefficient D de diffusion.

Soit toujours $\xi^2$ le carré moyen (égal à $2D\tau$), du déplacement pendant le temps $\tau$ qui s'est écoulé depuis la mise en expérience. J'admets qu'on ne fera pas de grandes erreurs en raisonnant comme si chaque grain avait subi, soit vers le mur absorbant soit en sens inverse, le déplacement $\xi$. Le nombre $\mathfrak{N}$ des grains arrêtés par l'unité de surface de la paroi pendant le temps $\tau$ est alors évidemment

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{2} n \xi,$$

d'où résulte, remplaçant $\xi$ par $\sqrt{2D\tau}$,

$$\frac{\mathfrak{N}^2}{\tau} = D \frac{n^2}{2}$$

ou encore

$$D = \frac{\tau}{2} \frac{\mathfrak{N}^2}{n^2},$$

équation qui donne le coefficient de diffusion (2).

(1) Les grains, un peu plus légers que la glycérine, monteront lentement (environ $1^{mm}$ en 2 semaines à la température des expériences). Cela n'a aucune influence sur $\mathfrak{N}$ si la préparation est assez haute pour que la surface étudiée reste au-dessus des couches inférieures privées par cette ascension de leurs grains.

(2) Il faudra perfectionner ce raisonnement, mais je pense que le résultat ne

M. Léon Brillouin a monté les expériences et fait les mesures avec beaucoup de soin. Des grains égaux de gomme-gutte ($0^{\mu}, 52$ de rayon), débarrassés par dessiccation de l'eau intergranulaire, ont été longuement délayés dans la glycérine de manière à réaliser une émulsion diluée à répartition uniforme contenant $7,9 . 10^{8}$ grains par centimètre cube (en sorte que le volume des grains n'atteint pas les $\frac{2}{1000}$ de celui de l'émulsion). La diffusion s'est produite dans un thermostat à la température constante de $38^{\circ}, 7$, pour laquelle la viscosité de la glycérine employée était 165 fois celle de l'eau à 20°. Deux fois par jour, on photographiait une même portion de la paroi où se fixaient les grains, et l'on comptait ces grains sur les clichés. Six préparations ont été suivies, chacune pendant plusieurs jours (¹).

L'examen des clichés successifs a montré que le nombre des grains fixés est bien proportionnel à la racine carrée du temps, en sorte que, dans un diagramme où l'on porte $\sqrt{\tau}$ en abscisse et $\mathfrak{N}$ en

---

changera pas. Il est en effet bien semblable au raisonnement suivant, donné par Einstein (*Z. für Elektrochimie*, 1908), pour établir presque sans calculs l'égalité de $\xi^2$ à $2D\tau$, et dont le résultat est exact :

Soient, dans un cylindre horizontal, $n'$ et $n''$ les concentrations des grains en deux sections S' et S'' séparées par la distance $\xi$. La chute de concentration pour la section médiane S sera $\frac{n'-n''}{\xi}$ et cette section S se laissera traverser vers S'', pendant le temps $\tau$, par le nombre de grains $D\frac{n'-n''}{\xi}\tau$. D'autre part, en admettant que les résultats seraient les mêmes si chaque grain subissait pendant le temps $\tau$, soit vers la droite, soit vers la gauche, le déplacement $\xi$, on trouve que $\frac{1}{2}n'\xi$ traversent S vers S'' et $\frac{1}{2}n''\xi$ vers S', ce qui fait vers S'' le flux total

$$\frac{1}{2}(n'-n'')\xi,$$

d'où résulte

$$\frac{1}{2}(n'-n'')\xi = D\frac{n'-n''}{\xi}\tau$$

ou bien

$$\xi^2 = 2D\tau$$

qui est précisément l'équation donnée par le raisonnement rigoureux du n° 28.

(¹) De façon qualitative, M. L. Brillouin a aussi examiné des préparations à 0°, température à laquelle la viscosité de la glycérine devient plus que 3000 fois celle de l'eau. Le mouvement brownien, déjà difficilement perceptible pour la viscosité précédente, semble alors absolument arrêté. Il subsiste pourtant, et des photographies successives montrent que les grains diffusent lentement vers la paroi, le nombre des grains qui viennent s'y coller croissant avec le temps de façon raisonnable, sans que l'on ait pu attendre assez longtemps pour tirer de là une nouvelle mesure précise de N.

ordonnée, les points qui représentent les mesures se placent sensiblement sur une droite passant par l'origine, comme on le voit sur la figure ci-après. Le coefficient D, égal à $\frac{2}{n^3}\frac{\mathcal{R}^3}{\tau}$, s'ensuit aus-

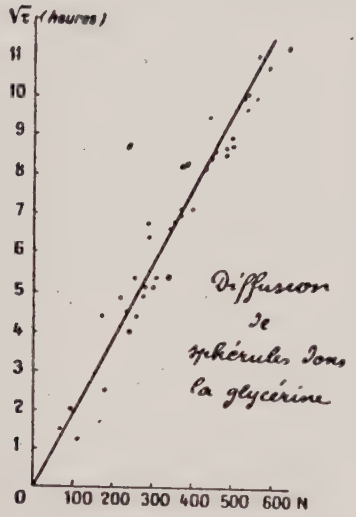



Fig. 8.

sitôt. Il s'est trouvé égal a $2{,}3.10^{-11}$ pour les grains employés, ce qui correspond à une diffusion 140000 fois plus lente que celle du sucre dans l'eau à 20°!

Pour vérifier la formule de diffusion d'Einstein, il ne reste plus qu'à voir si le nombre N défini par l'équation

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi a\zeta}$$

est voisin de $70.10^{22}$. M. L. Brillouin a trouvé, après fixation de plusieurs milliers de grains, à $\pm 3$ pour 100 près,

$$69.10^{22}.$$

38. **Résumé.** — On voit que les lois des gaz parfaits s'appliquent dans tous leurs détails aux émulsions, ce qui donne une base expérimentale solide aux théories moléculaires, Le domaine de vérification paraîtra sans doute assez considérable si l'on réfléchit :

1° Que la nature des grains a varié (gomme-gutte, mastic);

2° Que la nature du liquide intergranulaire a varié (eau, solution aqueuse à 27 pour 100 d'urée ou à 35 pour 100 de sucre, glycérine à 12 pour 100 d'eau, glycérine pure);

3° Que la température a varié (de $-9°$ à $+58°$);

4° Que la densité apparente des grains a varié $\left(\text{de } -\frac{3}{100} \text{ à } +\frac{36}{100}\right)$;

5° Que la viscosité du liquide intergranulaire a varié (dans le rapport de 1 à 330);

6° Que la masse des grains a varié (dans le rapport énorme de 1 à 70000) ainsi que leur volume (dans le rapport de 1 à 90000).

Cette étude des émulsions a donné pour $N.10^{-22}$ les valeurs :

68,2 par répartition en hauteur des grains;

68,8 par leurs déplacements de translation;

65 par leurs rotations;

69 par leur diffusion.

Il me reste maintenant à résumer brièvement et à discuter d'autres phénomènes où la structure moléculaire s'impose à notre esprit, et qui récemment ont permis, comme le mouvement brownien, d'atteindre les éléments de cette structure.

## VI. — LES FLUCTUATIONS.

**39. Fluctuations locales dans la composition d'une matière diluée.** — L'agitation moléculaire, directement révélée par le mouvement brownien, peut se traduire par d'autres conséquences tout à fait comparables, qui consistent également *en un régime permanent d'inégalité variable dans les propriétés de portions microscopiques d'une matière en équilibre.* On pourrait appeler *phénomène brownien* tout phénomène ayant ce caractère.

Nous avons déjà indiqué un de ces phénomènes (sans en pouvoir donner de vérification directe), en parlant des inégalités thermiques certaines, mais très faibles (1), qui se produisent sponta-

(1) En appliquant la formule donnée par M. Einstein dans son rapport : $\overline{\varepsilon^2} = kcT^2$ on trouve, à la température ordinaire, une fluctuation quadratique moyenne de $\frac{1}{3000}$ de degré pour 1 micron cube.

nément et continuellement dans des espaces de l'ordre du micron cube, et qui sont, en définitive, un deuxième aspect du mouvement brownien lui-même (n° 8).

De même que la température ou l'agitation, la *densité* d'un fluide en équilibre doit varier continuellement de place en place. Un micron cube, par exemple, contiendra tantôt plus et tantôt moins de molécules. Smoluchowski a attiré l'attention sur ces inégalités spontanées (¹), et a su calculer pour un volume $v$ qui contient *par hasard* $n$ molécules alors qu'il en contiendrait $n_0$ si la concentration était rigoureusement uniforme, la *condensation* accidentelle $\gamma$, égale à $\frac{n - n_0}{n_0}$.

Il a d'abord montré par un raisonnement statistique simple que, pour un gaz ou une solution étendue (auquel cas la présence d'une molécule dans le volume $v$ n'influe pas sur la probabilité de la présence d'une autre molécule dans le même volume), la probabilité d'une condensation accidentelle comprise entre $\gamma$ et $\gamma + d\gamma$ est (pour $n_0$ grand)

$$W(\gamma)\, d\gamma = \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}}\, e^{-\frac{n_0 \gamma^2}{2}}\, d\gamma.$$

ce qui donne, comme valeur absolue moyenne de la condensation :

$$\int_0^\infty \gamma \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}}\, e^{-\frac{n_0 \gamma^2}{2}}\, d\gamma = \sqrt{\frac{2}{\pi}\,\frac{1}{n_0}}.$$

Si la densité du gaz est la densité dite *normale*, cet écart moyen, pour $v$ égal à $1^{cm^3}$ ($n_0$ égal à $3.10^{19}$), est seulement $1,4.10^{-10}$. Il devient de l'ordre du millième pour les plus petits cubes résolubles au microscope. Quelle que soit la densité du gaz, cet écart moyen sera d'environ 1 pour 100 dans un volume contenant $6000^{mol}$.

Quand $n_0$ devient assez petit pour qu'on ne puisse plus remplacer par $\sqrt{2n\pi}\left(\frac{n}{e}\right)^n$ le produit $1.2.3 \ldots n$ (formule de Stirling), la probabilité pour que $n$ molécules soient présentes dans le volume $v$ devient

$$\frac{n_0^n e^{-n_0}}{1.2.3 \ldots n}.$$

(¹) *Boltzmann-Festschrift*, 1904, p. 626.

Comme nous l'avons antérieurement montré (n° 31) pour d'autres conséquences *équivalentes* du mouvement désordonné des molécules (1), de telles formules, encore non vérifiées pour des solutions proprement dites (2), deviennent accessibles au contrôle expérimental pour des émulsions (3), sans d'ailleurs pouvoir renseigner sur les valeurs absolues des grandeurs moléculaires.

40. **Opalescence critique.** — Un peu plus tard, dans un Mémoire tout a fait remarquable (4), Smoluchowski a réussi à calculer la condensation accidentelle, pour un fluide de densité quelconque, et a prouvé que près du *point critique* elle devient notable dans des espaces microscopiques. Il a réussi à expliquer ainsi un phénomène jusqu'alors énigmatique, l'*opalescence* que présentent toujours les fluides au voisinage de leur point critique.

Cette opalescence, absolument stable, traduit un régime permanent de fine hétérogénéité dans le fluide. Elle se rattache à la valeur élevée de la compressibilité, qui au point critique est infinie, en sorte que des régions contiguës, de densités notablement différentes, sont presque en équilibre l'une avec l'autre. Dès lors, grâce à l'agitation moléculaire, il se forme facilement de place en place des *essaims* denses de molécules, à contour diffus, qui ne se désagrégeront que lentement tandis qu'il s'en formera d'autres, essaims qui produiront l'opalescence en diffractant latéralement la lumière.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1909, p. 81-85.

(2) Après examen attentif, il paraît impossible de voir une vérification dans le travail, au premier abord si séduisant, où M. Svedberg (*Zeitschr. für physik. Chem.*, t. LXXIV, 1910, p. 738), étudiant les « scintillations » produites par une solution radioactive, a cru pouvoir démêler l'influence du hasard de l'agitation moléculaire, en admettant la théorie de Schweidler quant au hasard de la destruction radioactive. Contrairement à la théorie de M. Svedberg, au point de vue du calcul des probabilités, il m'a été signalé par M. Niels Bjerrum, puis il a été établi en toute rigueur par M. Langevin et M. Schweidler lui-même, que la solution de polonium étudiée (beaucoup trop riche encore en polonium) doit se comporter sensiblement comme un corps *solide* de même richesse en polonium. Les écarts observés ne pourraient que rentrer dans les erreurs d'expérience, sans être imputables à l'agitation moléculaire.

(3) M. Svedberg a fait récemment ce contrôle intéressant pour diverses émulsions (*Zeitschr. für physik. Chem.*, t. LXXIV, 1910, p. 738).

(4) *Acad. des Sc. de Cracovie*, décembre 1907, et *Ann. der Phys.*, t. XXV, 1908, p. 205.

La théorie quantitative se fait en appliquant ce principe de Thermodynamique statistique (déjà signalé au n° 30), d'après lequel le logarithme du rapport des fréquences de deux états d'un système, à température constante, s'obtient en divisant par $\frac{RT}{N}$ a différence d'énergie utilisable de ces deux états (Boltzmann-Gibbs-Einstein). On voit à ce propos qu'un état aura une fréquence négligeable par rapport à l'état moyen, si leur différence d'énergie utilisable est beaucoup plus grande que l'énergie moléculaire $\left(\text{puisque celle-ci est égale à } \frac{3}{2}\frac{RT}{N}\right)$ en sorte que le quotient en question sera négligeable.

Pour un fluide en équilibre thermodynamique, dont la molécule-gramme est M, et où la répartition uniforme imposerait le volume spécifique $v_0$ sous la pression $p_0$, la probabilité que le volume spécifique soit $v$, sous une pression $p$, dans l'élément de volume qui contient $n_0$ molécules, s'exprimera donc par

$$W(v)\,dv = k\,e^{\frac{N}{RT} n_0 \frac{M}{N} \int_{v_0}^{v} (p-p_0)\,dv}\,dv$$

Or (développement de Taylor)

$$\int_{v_0}^{v} (p-p_0)\,dv = \frac{\partial p}{\partial v_0}\int_{v_0}^{v} \frac{v-v_0}{1}\,dv + \frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2}\int_{v_0}^{v} \frac{(v-v_0)^2}{1.2}\,dv + \dots$$

$$= \frac{(v-v_0)^2}{2}\frac{\partial p}{\partial v_0} + \frac{(v-v_0)^3}{2.3}\frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2} + \frac{(v-v_0)^4}{2.3.4}\frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3} + \dots,$$

de plus le volume spécifique $v$ correspond à la condensation $\gamma$ égale à $\frac{v-v_0}{v_0}$, donc :

$$W(\gamma)\,d\gamma = k\,d\gamma\,e^{\frac{n_0 M}{RT}\left(\frac{v_0^2}{2}\frac{\partial p}{\partial v_0}\gamma^2 + \frac{v_0^3}{2.3}\frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2}\gamma^3 + \dots\right)}$$

qui se réduira, pour de faibles condensations, à

$$W(\gamma)\,d\gamma = k\,e^{\frac{n_0 M v_0^2}{2RT}\frac{\partial p}{\partial v_0}\gamma^2}\,d\gamma = k\,e^{-A\gamma^2}\,d\gamma,$$

— A étant égal à $\frac{n_0 M v_0^2}{2RT}\frac{\partial p}{\partial v_0}$ ou, ce qui revient au même, à

$$\frac{\varphi N}{2RT} v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0}.$$

On détermine $k$ par la condition que $\int_{-\infty}^{+\infty} W(\gamma)\, d\gamma$ soit égale à 1, ce qui donne pour $k$ la valeur $\frac{\sqrt{A}}{\pi}$. Bref, on a

$$W(\gamma)\, d\gamma = \sqrt{\frac{A}{\pi}}\, e^{-A\gamma^2}\, d\gamma$$

qui contient comme cas particulier la formule déjà donnée pour un gaz.

Le carré moyen de la condensation, que nous aurons bientôt besoin de connaître, est donc :

$$\overline{\gamma^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma^2 \sqrt{\frac{A}{\pi}}\, e^{-A\gamma^2}\, d\gamma = \frac{1}{2A} = -\frac{RT}{N}\,\frac{1}{v_0^2 \dfrac{\partial p}{\partial v_0}}.$$

On peut également calculer la valeur absolue moyenne de la condensation, qui se trouve égale à $\frac{1}{\sqrt{\pi A}}$.

On voit sur l'une ou l'autre de ces expressions que les fluctuations sont d'autant plus importantes que A est plus petit, c'est-à-dire d'autant plus que la compressibilité est plus grande.

Au point critique, $\frac{\partial p}{\partial v_0}$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2}$ deviennent nuls, la probabilité d'une condensation $\gamma$ devient

$$W(\gamma)\, d\gamma = k\, e^{-B\gamma^4}\, d\gamma$$

avec

$$-B = \frac{n_0 M}{RT}\,\frac{v_0^4}{2.3.4}\,\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}.$$

Si, pour calculer $\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}$ on admet l'équation de Van der Waals, on trouve B égal à $\frac{9}{64} n_0$ ce qui entraîne, comme moyenne des valeurs absolues de la condensation, l'expression

$$\frac{1,13}{\sqrt[4]{n_0}}$$

indépendante du fluide. L'écart moyen sera d'environ 1 pour 100 dans un cube contenant 100 millions de molécules. Pour la plupart des fluides dans l'état critique, le côté d'un tel cube est du même ordre que les longueurs d'onde des lumières visibles. On

voit que l'hétérogénéité spontanée, beaucoup plus forte que dans un gaz, peut rendre compte de l'opalescence observée.

41. **Extension et contrôle expérimental de la théorie de l'opalescence.** — La théorie de Smoluchowski, complétée par Keesom, s'est trouvée d'accord avec les résultats auxquels Kamerlingh Onnes et Keesom étaient antérieurement arrivés dans leur travail expérimental (1) sur la lumière émise latéralement par opalescence. L'intensité de cette lumière peut en effet se calculer (Keesom) en utilisant les travaux où Rayleigh et Lorenz (2) ont séparément trouvé quelle quantité de lumière doit être émise latéralement quand on illumine un volume $v$ dont l'indice de réfraction $\mu$ diffère de l'indice $\mu_0$ du milieu environnant.

Si l'intensité de la lumière incidente est 1, l'intensité de la lumière émise à angle droit de la lumière incidente, pour une longueur d'onde $\lambda_0$ supposée grande par rapport au volume $v$, est donnée, suivant ces travaux, par l'expression

$$2\pi^2 \frac{v^2}{\lambda_0^4} \left( \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \right)^2.$$

A intensité incidente comparable, les faibles longueurs d'onde sont donc très favorisées dans la diffusion : pour une lumière incidente blanche, la lumière diffusée latéralement sera *bleue*. C'est bien la couleur de l'opalescence, sauf au voisinage tout à fait immédiat du point critique, où elle devient blanchâtre, les espaces où se font des condensations notables cessant d'être petits par rapport à la longueur d'onde.

Si nous nous nous rappelons (loi de réfringence de Lorentz) que, si $\rho$ est la densité,

$$\frac{1}{\rho} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = \text{const.},$$

---

(1) Kamerlingh Onnes et Keesom, *Comm. fr. the phys. Lab. of Leiden*, 1908, p. 10*4 b*. — Keesom, *Ann. der Physik*, t. XXXV, 1911, p. 591. — Le travail de Keesom m'a été signalé en séance par M. Einstein, auquel j'attribuais tout le progrès fait depuis Smoluchowski.

(2) Rayleigh, *Phil. Mag.*, t. XII, 1881, p. 86. — Lorenz, *Œuvres*, t. I, p. 496.

nous trouverons, par une différenciation facile, que

$$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{(\mu_0^2 - 1)(\mu_0^2 + 2)}{6\mu_0^2} \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0};$$

$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$, égal à $\frac{n - n_0}{n_0}$, est ce que nous avons appelé la *condensation* $\gamma$, et il vient, comme intensité de la lumière diffusée latéralement par le volume $v$,

$$\frac{\pi^2}{18} \frac{v^2}{\mu_0^4 \lambda_0^4} (\mu_0^2 - 1)^2 (\mu_0^2 + 2)^2 \overline{\gamma^2}.$$

Bref, si $\overline{\gamma^2}$ désigne le carré moyen de la condensation, et $\lambda$ la longueur d'onde dans le vide, égale à $\mu_0 \lambda_0$, de la lumière considérée, l'intensité de la lumière diffusée par le centimètre cube de fluide sera probablement

$$i = \frac{\pi^2}{18\lambda^4} (\mu_0^2 - 1)^2 (\mu_0 + 2)^2 \overline{\gamma^2} v,$$

ce qui donne, en remplaçant $\overline{\gamma^2}$ par sa valeur, calculée au paragraphe précédent à partir de l'équation de Smoluchowski,

$$i = \frac{\pi^2}{18\lambda^4} \frac{RT}{N} (\mu_0^2 - 1)^2 (\mu_0^2 + 2)^2 \frac{1}{-v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0}}.$$

Les mesures nécessaires au contrôle expérimental de la théorie ainsi développée se trouvaient faites dans le cas de l'éthylène. La température critique absolue était $273 + 11°,18$; la lumière d'opalescence était déjà franchement bleue à $11°,93$. A cette température le rapport des intensités d'opalescence pour une même intensité incidente, dans le bleu et le jaune (raies F et D) était 1,9 peu différent du rapport 2,13 des quatrièmes puissances des fréquences.

Toujours à cette même température, les mesures spectrophotométriques (lumière jaune) donnèrent par centimètre cube illuminé, et pour une lumière incidente d'intensité 1, une intensité d'opalescence comprise entre 0,0007 et 0,0008. La compressibilité était connue par les mesures de Verschaffelt. L'application de la formule de Keesom donne dès lors, pour la constante N d'Avogadro,

une valeur voisine de

$$75.10^{22}$$

avec une approximation de 15 pour 100 peut-être, en très bonne concordance avec les valeurs déjà obtenues.

Peu de temps après Keesom, dont il ne connaissait pas alors le beau travail, Einstein a calculé l'intensité de la lumière opalescente par une théorie électromagnétique plus complète encore (1). Il a traité le cas où la lumière incidente est polarisée, de façon que le vecteur électrique fasse un angle $\alpha$ avec le plan perpendiculaire à la direction de l'observation, et a trouvé, pour l'intensité de la lumière d'opalescence envoyée dans cette direction par chaque centimètre cube illuminé par une quantité de lumière égale à $\frac{1}{2}$

$$i = \frac{\pi^2}{18\lambda^4}\frac{RT}{N}(\mu_0^2-1)^2(\mu_0^2+2)^2\frac{\cos^2\alpha}{-v\dfrac{\partial p}{\partial v}}.$$

On voit qu'il n'y a pas de lumière émise dans la direction parallèle au vecteur électrique. Quand la lumière excitatrice est *naturelle* et par suite décomposable en deux faisceaux polarisés à angle droit (pour l'un desquels $\cos\alpha$ pourra être choisi nul) on retrouve la formule de Keesom.

Des considérations analogues s'appliqueront à l'*opalescence* toujours présentée par les mélanges liquides (eau-acide phénique, par exemple) au voisinage immédiat du point critique de miscibilité complète; la notion de travail de séparation des constituants remplacera pour ces mélanges la notion de travail de compression. Mais, cette fois, au lieu d'inégalités dans la densité, nous verrons se manifester un régime permanent d'inégalités de composition chimique entre portions contiguës du fluide en équilibre.

La théorie électromagnétique d'Einstein s'applique encore et conduit, pour un tel mélange, supposé incompressible, à la formule

$$i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\frac{M'}{N}\frac{v\left(\dfrac{\partial(\mu_0^2)}{\partial k}\right)^2}{\dfrac{\partial \log p'}{\partial k}},$$

les conditions étant celles qu'on a précédemment définies, et en

(1) *Ann. der Physik*, t. XVI, 1910, p. 1275.

désignant par $v$ le volume du mélange qui contient l'unité de masse du premier composant, par $k$ la masse du second composant mélangée à l'unité de masse du premier, par $p'$ la pression partielle du second composant dans la vapeur de mélange, par $M'$ la molécule-gramme du même composant à l'état gazeux (1).

Cette formule d'Einstein, qui donnerait un nouveau moyen d'atteindre N, n'a pas encore été soumise à un contrôle expérimental.

**42. Le bleu du ciel.** — Nous avons appliqué, dans le voisinage du point critique, les formules de Smoluchowski, Keesom ou Einstein. Nous pouvons aussi bien les appliquer au cas d'une substance gazeuse. Ce gaz sera supposé pur, ou du moins, si c'est un mélange, les composants seront supposés avoir même pouvoir réfringent (comme il arrive sensiblement pour l'air), en sorte que les variations accidentelles de composition auront une influence négligeable par rapport aux variations de densité. Le produit

$$\left(-v_0\frac{\partial v}{\partial p_0}\right)$$

devenant alors égal à $p$ et $(\mu_0^2+2)$ devenant sensiblement égal à 3, la formule de Keesom devient

$$i=\frac{\pi^2}{2\lambda^4}\frac{RT}{N}\frac{1}{p}(\mu_0^2-1)^2,$$

cette intensité de la lumière émise latéralement par $1^{cm^3}$ de gaz, est extrêmement petite, en raison de la petitesse de $(\mu_0^2-1)$. Mais la somme des éclairements produits par un très grand volume de gaz peut devenir notable, et par là peut s'expliquer (Einstein) la lumière bleue qui nous vient du ciel pendant le jour. On retrouve par cette voie un résultat obtenu par Lord Rayleigh (2), antérieurement aux théories plus générales que je viens de résumer.

---

(1) Bien entendu, comme le remarque Einstein, peu importe celui des deux composants qu'on appelle *premier* composant, comme il résulte de la relation connue

$$\frac{k}{M'}\frac{dp''}{p''}+\frac{1}{M'}\frac{dp'}{p'}=0$$

(2) *Phil. Mag.*, t. XLI, 1871, p. 107 et t. XLVII, 1899, p. 375.

On sait qu'un rayon de lumière a une trajectoire visible quand il traverse un milieu chargé de poussières. C'est cette diffusion latérale qui rend généralement visible un rayon de soleil dans l'air. Le phénomène subsiste quand les poussières deviennent de plus en plus fines (et c'est ce qui permet l'observation *ultramicroscopique*), mais la lumière opalescente diffractée vire au bleu, la lumière à courte longueur d'onde subissant donc une diffraction plus forte. De plus, elle est polarisée dans le plan qui passe par le rayon incident et l'œil de l'observateur.

Lord Rayleigh a supposé que même les molécules agissent comme les poussières encore perceptibles au microscope et que c'est là l'origine de la coloration bleue du ciel. En accord avec cette hypothèse, la lumière bleue du ciel, observée dans une direction perpendiculaire aux rayons solaires, est fortement polarisée. Il est au reste difficile d'admettre qu'il s'agit là d'une diffraction par des poussières proprement dites, car le *bleu du ciel* n'est guère affaibli quand on s'élève à 2000$^{m}$ ou 3000$^{m}$ dans l'atmosphère la plus pure, bien au-dessus de la plupart des poussières qui souillent l'air au voisinage immédiat du sol. On conçoit qu'il y ait là un moyen de compter les molécules diffractantes qui nous rendent visible une région donnée du ciel, et par suite un moyen d'obtenir N.

Sans se borner à cette conception qualitative, Lord Rayleigh, développant la théorie élastique de la lumière, a calculé le rapport qui doit exister, dans son hypothèse, entre l'intensité du rayonnement solaire direct et celle de la lumière diffusée par le ciel. De façon précise, supposons qu'on observe le ciel dans une direction dont la distance zénithale est $\alpha$, et qui fait un angle $\beta$ avec les rayons solaires; les éclairements $e$ et E obtenus au foyer d'un objectif successivement pointé vers cette région du ciel et vers le Soleil doivent être, pour chaque longueur d'onde $\lambda$, dans le rapport

$$\frac{e}{E} = \pi^3 \omega^2 M \frac{p}{g} \frac{1+\cos^2\beta}{\cos\alpha} \left(\frac{\mu^2-1}{d}\right)^2 \frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{N},$$

$\omega$ désignant le demi-diamètre apparent du Soleil, $p$ et $g$ la pression atmosphérique et l'accélération de la pesanteur au lieu de l'observation, M la molécule-gramme d'air (28$^{g}$,8), $\frac{\mu^2-1}{d}$ le pouvoir

réfringent de l'air (Lorentz), et N la constante d'Avogadro. Langevin (1) a retrouvé la même équation ($\mu^2$ remplacé par la constante diélectrique K) en développant une théorie électromagnétique très élégante.

Dans l'une ou l'autre théorie, la formule précédente s'obtient en ajoutant les intensités de la lumière diffractée par les molécules individuelles (*supposées distribuées de façon parfaitement irrégulière*).

C'est précisément cette même formule qu'on retrouve (pour $\beta = 90°$) après intégration, en appliquant la formule de Keesom, comme le fit observer Einstein.

On voit que l'extrême violet du spectre doit être 16 fois plus diffracté que l'extrême rouge, et cela correspond bien, qualitativement, à la couleur du ciel (qu'aucune autre hypothèse n'a réussi à expliquer).

La formule précédente ne tient pas compte de la lumière réfléchie par le sol. L'éclat du ciel serait doublé par un sol parfaitement réfléchissant (ce qui équivaudrait à illuminer l'air par un second soleil). Avec un sol couvert de neige ou de nuages, le pouvoir réfléchissant (albedo) sera peu éloigné de 0,7 et l'éclat du ciel sera de 1,7 fois celui qui serait dû au Soleil seul.

Le contrôle expérimental doit être réalisé à une hauteur suffisante pour éviter les perturbations dues aux poussières (fumées, gouttelettes, etc.). De plus, il doit être spectrophotométrique.

La première indication d'un tel contrôle a été tirée par lord Kelvin d'anciennes expériences de Sella qui, du sommet du mont Rose, comparant au même instant l'éclat du Soleil pour la hauteur 40° et l'éclat du ciel au zénith, a trouvé un rapport égal à 3 millions. Cela donne, pour $N.10^{-32}$ (en tenant compte de l'indétermination sur les longueurs d'onde), une valeur comprise entre 30 et 150. L'ordre de grandeur était grossièrement retrouvé.

MM. Bauer et Moulin (2) ont fait construire un appareil permettant la comparaison spectrophotométrique et ont fait quelques mesures préliminaires au mont Blanc, par un ciel malheureuse-

(1) Cours du Collège de France.
(2) *Comptes rendus*, 1910.

ment peu favorable (¹). Les comparaisons (pour le vert) donnent, pour N. $10^{-22}$, des nombres compris entre 45 et 75.

Une longue série de mesures vient enfin d'être faite au mont Rose, avec le même appareil, par M. Léon Brillouin, mais le dépouillement de ces mesures (étalonnage de plaques absorbantes et comparaison des clichés) n'a pu être encore terminé. Sans pouvoir préjuger la précision atteinte en ces mesures, il n'est dès à présent pas douteux que la théorie de Lord Rayleigh se vérifie et que la coloration bleue du ciel, qui nous est si familière, soit un des phénomènes par lesquels se traduit à notre échelle la structure discontinue des fluides en équilibre.

43. **Fluctuations spontanées de l'orientation, dans un liquide cristallisé.** — Dans le même groupe de phénomènes que le mouvement brownien, ou les fluctuations de densité ou de composition, et particulièrement comparable à l'opalescence critique, vient naturellement se ranger un phénomène remarquable découvert par Mauguin au cours de ses belles études sur les liquides cristallisés.

On sait, depuis les célèbres travaux de Lehmann, qu'il existe des liquides qui présentent au point de vue optique, quand ils sont *en équilibre*, la symétrie des cristaux uniaxes, en sorte qu'une lame de l'un de ces liquides, observée au microscope entre un polariseur et un analyseur à l'extinction, rétablit généralement la lumière, exception faite pour le cas où le liquide cristallisé a son axe parallèle à la lumière qui traverse le microscope. Cependant, quand cette lumière est très intense, on s'aperçoit que l'extinction n'est pas rigoureuse et qu'une incessante scintillation, un fourmillement lumineux, se manifeste en tous les points du champ, donnant une faible lumière qui varie rapidement de place en place et d'instant en instant (²). M. Mauguin a aussitôt rapproché ce phénomène du mouvement brownien, et il paraît, en effet, difficile

(¹) La présence de gouttelettes fait trouver pour N une valeur trop faible, et d'autant plus que la longueur d'onde de comparaison sera plus grande.

(²) Cette apparence est facile à observer sur le paraazoxyanisol, coulé en lame mince entre deux lames de verre bien propres (qui imposent alors à l'axe cristallin la direction perpendiculaire aux surfaces des lames) et maintenu à une température comprise entre 138° et 165° (au delà de ces températures, il y a changement d'état).

de l'expliquer autrement que par l'agitation moléculaire, qui écarte sans cesse, de façon irrégulière, les axes des molécules de la direction d'équilibre. Un phénomène analogue doit intervenir dans *l'aimantation* des corps ferromagnétiques, et sans doute la théorie du ferromagnétisme (P. Weiss) et celle des liquides cristallisés se réduiront l'une à l'autre, ou du moins s'éclaireront l'une par l'autre.

Nous avons vu jusqu'ici comment la discontinuité de la matière se trahissait au travers des propriétés des fluides en équilibre ; nous allons maintenant retrouver cette discontinuité soit dans la structure de l'électricité, soit dans la genèse ou la destruction des corps simples, soit dans l'émission ou l'absorption de la lumière, et, par chacun de ces phénomènes si différents, atteindre encore les grandeurs moléculaires.

## VII. — CHARGE DE POUSSIÈRES MICROSCOPIQUES.

**44. Les atomes d'électricité. L'équation de Townsend.** — J'ai déjà rappelé (24) comment Helmholtz, en réfléchissant aux lois de l'électrolyse, avait conclu de ces lois à l'existence d'une charge électrique indivisible, nécessairement portée un nombre entier de fois par chaque ion, et valant $\frac{29\cdot 10^{13}}{\Lambda}$ unités électrostatiques C.G.S.

Townsend prouva le premier (1) que cette charge élémentaire définie par l'électrolyse est aussi celle des ions produits dans les gaz par les diverses radiations ionisantes. Soit, en effet, $e'$ la charge de l'un de ces ions, situé dans un gaz de viscosité $\zeta$. Sous l'action d'un champ H, cet ion prendra une vitesse $u$ telle qu'on aura

$$\mathrm{H}\,e' = \Lambda u,$$

le coefficient $\Lambda$ n'ayant d'ailleurs probablement plus la valeur $6\pi a\zeta$ qu'il prend pour un sphérule relativement gros, mais étant constant, ce qui nous suffit.

(1) *Phil. Trans. of the Royal Soc.*, 1900, p. 129 et *Ions*, t. II, p. 920, Gauthier-Villars.

Dès lors, refaisant le raisonnement d'Einstein (29), on trouverait pour valeur D du coefficient de diffusion des ions de la sorte considérée

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{A}.$$

Et, multipliant membre à membre, on obtient l'équation suivante (que Townsend obtient au reste de façon toute différente)

$$Ne' = \frac{RT}{D}\frac{u}{\Pi}.$$

Il suffisait donc, pour connaître $Ne'$, de connaître la mobilité $\frac{u}{\Pi}$ des ions dans les gaz (déjà mesurée par Rutherford) et leur coefficient de diffusion (mesure que Townsend lui-même a réussi à faire). Le résultat, tout à fait remarquable, fut que, pour les divers gaz et les diverses radiations ionisantes, la valeur du produit $Ne'$ est voisine de la valeur $29.10^{13}$ fixée par l'électrolyse pour le produit $Ne$. La charge $e'$ est donc, bien probablement, égale à la charge indivisible $e$ de l'électrolyse (¹).

Une vérification plus précise, relative au cas très intéressant des ions dans les flammes, se tire des expériences de Moreau (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909) sur la mobilité et la diffusion de ces ions. Elle conduit pour $Ne$ à la valeur $30{,}5.10^{13}$, égale à 5 pour 100 près à la valeur donnée par l'électrolyse.

Si, d'autre part, on se rappelle que, en raison de l'irrégularité du mouvement moléculaire, le coefficient de diffusion est toujours égal à la moitié du quotient $\frac{\xi^2}{\tau}$ qui caractérise l'agitation (28), on pourra écrire l'équation de Townsend sous la forme

$$Ne' = 2RT\frac{\tau}{\xi^2}\frac{u}{\Pi}$$

qui, sans intérêt pour les ions invisibles sur lesquels a expérimenté Townsend, devient au contraire la forme intéressante dans le cas de *gros ions* (poussières chargées), si l'on peut mesurer leurs déplacements.

(¹) Une petite proportion de charges différentes (polyvalentes par exemple) pourrait avoir échappé à l'observation, l'incertitude des mesures paraissant être largement de 10 pour 100.

C'est précisément cette extension qui a été réalisée dans les expériences que M. de Broglie a faites sur l'air chargé de fumée de tabac (¹). Dans son dispositif, l'air est insufflé dans une petite caisse maintenue à température constante, où convergent des rayons lumineux émanés d'une source puissante. A angle droit de ces rayons se trouve le microscope qui permet de voir les globules qui forment la fumée sous forme de points brillants qu'agite un très vif mouvement brownien. Si alors on fait agir un champ électrique à angle droit du microscope, on distingue aussitôt trois groupes de grains. Les uns partent dans le sens du champ et sont donc chargés positivement, d'autres partent dans le sens inverse et sont donc négatifs; enfin ceux du troisième groupe, qui continuent à s'agiter sur place, sont neutres. Ainsi étaient rendus visibles, pour la première fois, les *gros ions* des gaz.

M. de Broglie a fait un grand nombre de mesures de $\xi$ et de $u$ pour des globules ultramicroscopiques à peu près de même éclat (et par suite à peu près de même taille). Les moyennes faites d'après ces lectures donnent pour $Ne'$ la valeur de $31{,}5.10^{13}$, c'est-à-dire, avec la même précision que dans les expériences de Townsend, la valeur du produit $Ne$ défini par l'électrolyse.

Plus récemment, M. Weiss (Prag) a retrouvé la même valeur de $Ne'$ pour les charges portées par les parcelles ultramicroscopiques qui se forment dans l'étincelle entre électrodes métalliques (²). Mais, au lieu de faire des moyennes entre des lectures isolées relatives à des grains différents, il a fait, pour chaque grain, assez de lectures pour avoir une valeur approchée de $Ne'$ d'après ces seules lectures. Il n'avait donc aucun besoin de comparer des grains de même taille ou de même forme. Il a pu distinguer trois groupes de grains (monovalents, divalents et trivalents), donnant respectivement pour $Ne'.10^{-13}$ les valeurs 31, 58 et 92 (au lieu de 29, 58 et 87).

Nous verrons bientôt (44) comment Fletcher a augmenté encore la précision de ces vérifications.

Ces divers faits élargissent singulièrement la portée de la notion introduite par Helmholtz. De plus, tandis que les phénomènes

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 1010 et *Le Radium*, t. VI, 1909.
(²) *Physik. Zeitschrift*, t. XII, 1911, p. 630.

d'électrolyse n'ont jusqu'à présent suggéré aucun moyen de mesurer directement la charge absolue $e$ d'un ion monovalent, nous allons voir qu'on peut mesurer cette même charge quand elle est portée par un granule microscopique dans un gaz. Par là nous obtiendrons, puisque $Ne$ est connu, une nouvelle détermination de N et des grandeurs moléculaires.

45. **Charge des ions dans les gaz. Équation de H.-A. Wilson.** — On conçoit que, si un ion présent dans un gaz est amené par l'agitation moléculaire au voisinage d'une poussière, il sera attiré par influence vers le milieu de pouvoir diélectrique le plus élevé et par suite se collera sur cette poussière, en la chargeant. L'arrivée d'un second ion du même signe, gênée par la répulsion due à cette charge, sera d'autant moins probable que la poussière sera plus petite (1). L'arrivée d'un ion du signe opposé sera, au contraire, facilitée. Une partie des poussières resteront donc ou redeviendront neutres, et un régime permanent se réalisera si la radiation ionisante continue à agir. C'est, en effet, ce qui a été constaté sur diverses fumées, d'abord neutres, quand on ionise le gaz qui les contient (de Broglie) (2).

Un autre cas intéressant, en fait le premier signalé, est celui d'un gaz ionisé, débarrassé de poussières, mais saturé de vapeur d'eau. Les expériences de C.-T.-R. Wilson (1897) prouvent que ces ions servent de centres de condensation aux gouttelettes du nuage qui se forme quand on refroidit le gaz par une détente adiabatique suffisante.

Enfin un gaz peut se charger de gouttelettes électrisées par simple barbotage (impliquant le déchirement de pellicules liquides) au travers d'un liquide. A cette cause se rattache probablement la formation de nuages électrisés dans les gaz préparés par électrolyse, formation signalée par Townsend.

Dans l'un quelconque de ces cas, si l'on peut mesurer la charge prise par la goutte ou la poussière chargée, on aura la charge

(1) De façon plus précise, il arrive rarement que l'agitation moléculaire donne à un ion une vitesse assez grande pour qu'il puisse atteindre la région où l'attraction diélectrique de cette poussière l'emporte sur la répulsion. La théorie des images électriques permet un calcul précis.

(2) *Comptes rendus*, 1907 à 1909.

élémentaire. On doit à Townsend et à J.-J. Thomson les premières déterminations de cette charge (1). Townsend a opéré sur les nuages qu'entraînent les gaz de l'électrolyse, et J.-J. Thomson, sur les nuages formés dans la condensation par détente d'air humide ionisé. Ils déterminaient la charge E présente sous forme d'ions dans le nuage étudié, le poids P de ce nuage et enfin sa vitesse $v$ de chute. Cette dernière mesure donnait le rayon des gouttes (en appliquant la loi de Stokes), donc le poids $p$ de chacune. Divisant P par $p$, on avait le nombre $n$ des gouttes, donc le nombre $n$ d'ions. Enfin le quotient de E par $n$ donnait la charge $e$. Les nombres obtenus dans les expériences de Townsend, manifestement peu précises, ont varié entre $1.10^{-10}$ et $3.10^{-10}$; ceux de J.-J. Thomson ont varié entre $6{,}8.10^{-10}$ (ions négatifs émis par le zinc éclairé par la lumière ultraviolette) et $3{,}4.10^{-10}$ (ions produits dans un gaz par les rayons X ou les rayons du radium). Ces nombres étaient bien de l'ordre de grandeur voulu, et, bien que la concordance fût encore assez grossière, elle a eu alors beaucoup d'importance.

La méthode ainsi employée comportait de grandes incertitudes. Il était supposé, en particulier, que chaque ion est fixé sur une goutte et que chaque goutte n'en porte qu'un.

Toujours au laboratoire de J.-J. Thomson, Harold A. Wilson améliora beaucoup la méthode en faisant agir sur le nuage chargé, pendant sa chute, un champ électrique opposé à la pesanteur (2). Soient $v$ et $v'$ les vitesses de chute d'une gouttelette de charge $e'$ et de poids $mg$, avant et après l'application de ce champ H. Sous la seule hypothèse que ces vitesses constantes sont proportionnelles aux forces motrices, on aura (équation de H.-A. Wilson), *même si la loi de Stokes est inexacte*,

$$\frac{\mathrm{H}e' - mg}{mg} = \frac{v'}{v},$$

c'est-à-dire

$$e' = m\frac{g}{\mathrm{H}}\left(\frac{v+v'}{v}\right).$$

Si de plus on peut appliquer la loi de Stokes (comme l'avaient

(1) Townsend, *Phil. Mag.*, t. XLV, 1898, p. 125. — J.-J. Thomson, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 1898, p. 528 ; t. XLVIII, 1899, p. 547 et t. V, 1903, p. 346.

(2) *Phil. Mag.*, t. V, 1903, p. 429.

fait Townsend et J.-J. Thomson), $m$ sera obtenu par l'équation

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\Delta - \delta)g = 6\pi a\zeta v,$$

en sorte qu'on pourra calculer la charge $e'$.

L'expérience montra que, sous l'influence du champ, le nuage chargé obtenu par détente dans de l'air (fortement ionisé), se subdivise en 2 ou même 3 nuages de vitesses différentes. L'application des équations précédentes au mouvement de ces nuages (considérés comme formés de gouttelettes identiques) donna pour les charges $e'$ des valeurs grossièrement proportionnelles à 1, 2 et 3. Ceci prouvait l'existence de gouttes *polyvalentes*, au moins dans le cas de forte ionisation. La valeur trouvée pour la charge $e$ relative au nuage le moins chargé, oscilla entre $2{,}7.10^{-10}$ et $4{,}4.10^{-10}$, la valeur moyenne étant de $3{,}1.10^{-10}$.

L'imprécision était donc encore grande. De nouvelles expériences furent faites suivant le même dispositif par Przibram [*gouttelettes d'alcool* (*Phys. Ztschr.*, 1907)], qui trouva $3{,}8.10^{-10}$; par Millikan et Begeman (*Phys. Review*, 1908), qui trouvèrent $4{,}6.10^{-10}$; par Tabor Lattey [*nuage électrisé entraîné par de l'oxygène d'électrolyse* (*Phil. Mag.*, 1909)], qui trouva $4{,}5.10^{-10}$; enfin de nouveau par Begeman (*Phys. Review*, 1910), qui trouva $4{,}7.10^{-10}$. On voit que ces nombres ont été sans cesse en croissant. Mais il est inutile de les discuter longuement, la précision possible étant devenue beaucoup plus grande par l'étude *individuelle* des particules chargées.

46. **Constatation directe de la structure atomique de l'électricité. Expériences de Millikan.** — Le raisonnement de Harold A. Wilson se rapporte à une particule unique. Or, dans les expériences qui précèdent, on l'applique à un nuage, admettant en particulier que les gouttelettes y sont identiques, ce qui est certainement inexact. On se débarrasserait de toute incertitude de ce genre en se plaçant précisément dans le cas théoriquement traité, c'est-à-dire en observant un sphérule unique, infiniment éloigné de tout autre sphérule ou de toute paroi.

Cette observation individuelle des grains chargés, avec application tout à fait correcte de la méthode imaginée par H.-A. Wil-

son, a été réalisée indépendamment par Millikan (1) et par Ehrenhaft (2).

Ehrenhaft, opérant sur des poussières (obtenues par étincelle entre métaux), s'est cru forcé, à sa grande surprise, de ne laisser à l'électron qu'une signification statistique. Il trouve, en effet, toutes les charges possibles depuis $1.10^{-10}$, sans que même cette valeur paraisse définir une limite (3).

Mais une grande incertitude porte sur la structure des poussières qu'Ehrenhaft assimile sans preuve suffisante à des sphères pleines et homogènes. Je pense que ce sont plutôt des éponges à structure infiniment déchiquetée, de densité moyenne très faible, frottant bien plus que des sphères contre le gaz, et pour lesquelles l'application de la loi de Stokes peut conduire à des erreurs *énormes*. J'en ai tiré la preuve (4) de ce fait, signalé par Ehrenhaft lui-même, que beaucoup de ces poussières, pourtant ultramicroscopiques, n'ont pas de mouvement brownien appréciable. Pour des sphères pleines, ce fait, auquel on n'a pas pris garde, serait au moins aussi surprenant que la subdivision de l'électron. On ne peut admettre volontiers deux anomalies de cette importance, quand une objection immédiate les fait disparaître en même temps. Et, en effet, les récentes expériences de Weiss (Prag) plus haut signalées (n° 42) enlèvent toute valeur à l'interprétation de Ehrenhaft (5). Des poussières qui, d'après le calcul de ce physicien, porteraient des charges comprises entre $1.10^{-10}$ et $2.10^{-10}$, avaient des déplacements qui, par application de la formule de Townsend (tout à fait sûre, nous l'avons vu), conduisent en réalité à des valeurs de $Ne$ voisines de $29.10^{13}$, donc *tout à fait normales*. Ces poussières portaient donc des charges voisines de $4{,}5.10^{-10}$.

Milikan, ayant opéré sur des gouttelettes sûrement massives (obtenues par pulvérisation d'un liquide), a fait des expériences

---

(1) *Phys. Rev.*, décembre 1909 et *Phil. Mag.*, t. XIX, 1910, p. 209.

(2) *Wiener Akad. Berichte*, 1909 et 1910.

(3) Przibram, en opérant sur diverses fumées, par la même méthode, a indépendamment trouvé des résultats semblables, sans se rallier pourtant à l'explication de Ehrenhaft.

(4) Congrès de Radiologie de Bruxelles, 1910.

(5) Ces expériences m'ont été signalées par M. Einstein.

qui sont à l'abri de l'objection précédente. Ces gouttelettes sont amenées par un courant d'air au voisinage d'un trou d'aiguille percé dans l'armature supérieure d'un condensateur plan horizontal. Quelques-unes passent par ce trou, et, une fois entre les armatures, se trouvent illuminées latéralement et peuvent être suivies au moyen d'un viseur (comme dans le dispositif de M. de Broglie), où elles apparaissent comme des étoiles brillantes sur un fond noir. Le champ électrique, de l'ordre de 4000 volts par centimètre, agissait en sens inverse de la pesanteur, et généralement l'emportait sur celle-ci. On peut dès lors facilement balancer, pendant *plusieurs heures*, une même gouttelette sans la perdre de vue, la faisant remonter sous l'action du champ, la laissant redescendre en supprimant ce champ, et ainsi de suite (¹).

Comme la gouttelette, faite d'un corps non volatil, reste identique à elle-même, sa vitesse de chute reprend toujours la même valeur constante $v$. De même, le mouvement d'ascension se fait avec une vitesse constante $v'$. Mais au cours d'observations prolongées, il arrive toujours que, à un certain instant, cette vitesse d'ascension saute *brusquement*, *de façon discontinue*, de la valeur $v'$ à une autre valeur $v'_1$, plus grande ou plus petite. La charge de la gouttelette a donc passé, *de façon discontinue*, de la valeur $e'$ à une autre valeur $e'_1$. Cette variation discontinue devient plus fréquente si l'on soumet à une radiation ionisante le gaz où se meut la gouttelette. Il est donc naturel d'attribuer le changement de charge au fait qu'un ion, voisin de la poussière, se trouve capturé par attraction diélectrique, de la façon que nous avons expliquée plus haut.

Ces belles observations de Millikan ont une importance capitale, parce qu'elles ont donné, de façon tout à fait rigoureuse et directe, la démonstration de la structure atomique admise pour l'électricité. Écrivons, en effet, l'équation de Harold A. Wilson avant et après le changement discontinu, et divisons membre à membre les deux équations ainsi écrites, nous aurons, comme rapport des deux charges $e'$ et $e'_1$,

$$\frac{e'}{e'_1} = \frac{v + v'}{v + v'_1},$$

(¹) Pour tous détails relatifs aux travaux de Millikan, voir *Phys. Rev.*, t. XXXII, 1911, p. 349-397.

ou bien

$$\frac{e'}{v+v'} = \frac{e'_1}{v+v'_1} = \frac{e'_2}{v+v'_2} = \dots,$$

en sorte que les charges successives de la goutte seront des multiples entiers d'une même charge élémentaire $e$, si les valeurs successivement prises par les sommes $(v+v')$, $(v+v'_1)$, etc., sont proportionnelles à des nombres entiers, les sautes se faisant généralement par 1 unité seulement, correspondant à l'arrivée de 1 charge élémentaire (l'arrivée d'un ion polyvalent pouvant cependant se produire quelquefois).

C'est bien ce qu'on peut vérifier sur les nombres donnés par Millikan (1). Par exemple, pour une certaine goutte d'huile, les valeurs successives de $(v+v')$ ont été entre elles comme les nombres

2,00; 4,01; 3,01; 2,00; 1,00; 1,99; 2,98; 1,00;

c'est-à-dire, à moins de 1 pour 100 près, comme les nombres entiers

2, 4, 3, 2, 1, 2, 3, 1.

Pour une autre goutte, les charges successivement indiquées par les vitesses sont de même, entre elles, comme les entiers

5, 6, 7, 8, 7, 6, 5, 4, 5, 6, 5, 4, 6, 5, 4

avec des écarts de l'ordre du trois-centième, c'est-à-dire avec toute la précision que comporte la mesure des vitesses.

Comme le fait justement observer Millikan, cette précision est comparable à celle dont se contentent le plus souvent les chimistes dans la vérification de l'application des lois de discontinuité qui résultent de la structure atomique de la matière.

Les exemples numériques qu'on vient de donner montrent qu'on saura bien vite reconnaître à quels moments une gouttelette donnée porte une seule charge élémentaire. Si alors on mesure

(1) En réalité Millikan présente ses résultats de façon différente, et donne de suite les valeurs absolues des charges obtenues en combinant la loi de Stokes avec l'équation de H.-A. Wilson. Je pense qu'il vaut mieux mettre d'abord en évidence ce qui serait inattaquable, quand même la loi de Stokes serait grossièrement fausse.

(comme de Broglie ou Weiss) l'activité $\frac{\xi^2}{\tau}$ de son mouvement brownien, on pourra tirer le produit $Ne$ de l'équation de Townsend (42), écrite sous la forme

$$Ne = 2RT\frac{\tau}{\xi^2}\frac{u}{\Pi}.$$

C'est ce qu'a fait Fletcher (1) au laboratoire de Millikan : 1700 déterminations, réparties sur 9 gouttes, lui ont donné pour ce produit la valeur

$$28{,}8.10^{13}$$

qui concorde à un deux-centième près avec la valeur donnée par l'électrolyse.

Bref, les expériences de Millikan démontrent de façon décisive l'existence de l'atome d'électricité, égal à la charge que porte un atome d'hydrogène dans l'électrolyse.

47. **Valeur de la charge élémentaire. Discussion.** — Mais ces belles expériences ne me paraissent pas encore donner de façon tout à fait sûre la *valeur* de cette charge élémentaire qu'elles ont rendue manifeste. Pour obtenir cette valeur, il faut bien, en effet, adjoindre une seconde équation à l'équation de Harold A. Wilson

$$e = m\frac{g}{\Pi}\frac{v+v'}{v}$$

et jusqu'à présent on n'a rien trouvé de mieux que d'appliquer la loi de Stokes

$$mg = 6\pi a\zeta v$$

en s'efforçant, à vrai dire, de la corriger convenablement, mais sans peut-être y avoir complètement réussi.

Il n'est pas douteux, en effet, que le produit de $6\pi a\zeta v$ ne peut exprimer exactement la force de frottement appliquée, pour la vitesse $v$, à un sphérule microscopique en mouvement dans un gaz. Cette expression était valable pour les liquides (16), mais dans ce cas le rayon $a$ du sphérule était très grand par rapport au libre parcours moyen L des molécules du fluide, tandis que dans

(1) *Phys. Rev.*, t. XXXIII, 1911, p. 81-110.

les gaz, il devient du même ordre de grandeur. Le frottement s'en trouve diminué, ce que l'on comprend bien en songeant que si L devenait très grand, c'est-à-dire s'il n'y avait plus de gaz, il n'y aurait plus de frottement du tout. Une théorie quantitative, développée par Cunningham (1), conduit alors à prendre comme valeur de la force de frottement, non plus $6\pi a\zeta v$, mais

$$6\pi a\zeta v\left(1+1{,}63\frac{L}{a}\frac{1}{2-f}\right)^{-1},$$

$f$ étant le rapport du nombre des chocs de molécules suivis de réflexion régulière (chocs élastiques) au nombre total des chocs subis par le sphérule.

Millikan s'est borné à admettre que la force de frottement devait être de la forme

$$6\pi a\zeta v\left(1+A\frac{L}{a}\right)^{-1},$$

hypothèse en accord avec de récentes expériences de Knudsen (2). Il a cherché alors à déterminer A par la condition que ses résultats puissent être représentés par une telle formule. La valeur ainsi trouvée pour A concorde presque exactement (du moins dans le cas de sphérules d'huile) avec la valeur 0,81 prévue par la théorie de Cunningham dans le cas de $f$ nul (sphérule parfaitement rugueux en ce qui concerne les chocs moléculaires).

Les valeurs de $e.10^{10}$ alors données par les différentes gouttes oscillent irrégulièrement entre 4,86 et 4,92 pour des rayons $a$ compris entre $1^{\mu}$ et $5^{\mu}$. Millikan conclut pour $e$ à la valeur moyenne $4{,}9.10^{-10}$, c'est-à-dire pour N à la valeur

$$59.10^{22},$$

la précision n'étant limitée, suivant lui, que par notre connaissance sur la viscosité de l'air, en sorte que l'erreur possible ne serait probablement pas de 1 pour 100.

---

(1) *Proc. Roy. Soc.*, t. LXXXIII. 1910, p. 357.

(2) Knudsen a mesuré l'amortissement d'un pendule de torsion dont le fléau se termine par deux sphères de l'ordre du centimètre, dans un gaz si raréfié que L est aussi de l'ordre du centimètre. Il a ainsi trouvé pour A l'expression

$$\left(0{,}68+0{,}35e^{-1{,}88\frac{a}{L}}\right).$$

Cette conclusion, qui imposerait à N une valeur inférieure d'environ 12 pour 100 à celle que j'ai tirée de l'observation du mouvement brownien, ne me paraît pas à l'abri de toute objection.

D'abord, corrigée ou non, la loi de Stokes a été établie pour une sphère *solide*, et *a priori* il n'est pas sûr qu'on puisse l'appliquer sans retouche à une goutte *liquide*. Considérons cette goutte quand, par exemple, elle descend : le frottement de bas en haut qu'elle subit fait certainement remonter les couches périphériques, qui redescendent par l'intérieur, dessinant grossièrement des tores. La goutte est donc le siège d'une circulation incessante, les particules axiales descendant plus vite et les particules équatoriales moins vite que le centre de gravité, ce qui doit faire intervenir la viscosité du liquide. Mais je dois dire que M. Hadamard, à qui j'avais signalé cette difficulté, a repris la théorie de Stokes et montré que l'écart restait faible pour un liquide qui tombe dans un gaz (*Comptes rendus*, 1911).

Ensuite, et surtout, je doute qu'on puisse entraîner la conviction tant qu'on emploiera un seul moyen (loi de Stokes corrigée de façon encore discutable) pour déterminer des masses aussi petites (1).

De nouvelles expériences semblent donc nécessaires. Un travailleur de mon laboratoire, M. Roux, a bien voulu les entreprendre. Il a repris le dispositif de Millikan, mais avec des gouttes obtenues par pulvérisation de soufre liquide. Ces gouttes ne cristallisent pas en général et, restant sphériques, sont cependant pratiquement solides à la température ordinaire; examinées au microscope, elles ressemblent à des billes de verre jaune. Les observations sont faciles, et l'on peut, comme dans les expériences de Millikan, suivre plusieurs heures au microscope une même sphère, qui descend sous l'action de la pesanteur, remonte sous l'action du champ électrique et, parfois, sous l'œil de l'observateur, gagne ou perd brusquement un électron.

Reste à corriger la loi de Stokes. M. Roux a d'abord admis la formule de Cunningham. Ses déterminations (2) (à vrai dire encore

(1) Je rappelle que le rayon des sphérules étudiés dans l'eau a été déterminé de trois ou quatre manières.

(2) *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 1168.

peu nombreuses) lui donnaient alors pour $e.10^{-10}$ la valeur 4,17 ou la valeur 4,4, selon qu'il attribuait au coefficient $f$ la valeur 1 ou la valeur 0. Cela donnait pour N environ

$$67,5.10^{22},$$

soit à peu de chose près le nombre que m'a donné le mouvement brownien. Ces mesures sont actuellement continuées, et M. Roux s'efforce maintenant d'obtenir la masse du grain en observation par un procédé *direct* qui est, j'espère, à l'abri de toute critique, consistant à laisser tomber dans un liquide (où la loi de Stokes est applicable, ce qui permet la mesure certaine du rayon) le même grain dont on a observé la vitesse de chute dans l'air. Les premiers résultats, en accord avec ceux qu'a donnés le mouvement brownien, imposeraient à $f$ la valeur 1, donc à N la valeur $69.10^{22}$.

Provisoirement, prenant la moyenne entre ce résultat et ceux de Millikan, j'admettrai que la méthode donne $64.10^{22}$.

## VIII. — GENÈSE ET DESTRUCTION D'ATOMES.

**48. Dénombrement des atomes d'hélium qui apparaissent dans une transmutation donnée.** — Les admirables travaux de Rutherford ont prouvé que certains au moins des atomes dont nous savons à présent mesurer les masses, ne sont pas éternels, mais disparaissent de façon explosive en donnant de nouveaux atomes, chaque atome ainsi apparu conservant au reste des propriétés immuables jusqu'au moment où il explose à son tour en atomes plus légers.

Rutherford a prouvé, en particulier, que les rayons α émis par les substances radioactives sont formés d'hélium chargé positivement, et lancé avec une vitesse énorme. La monatomicité de l'hélium force à croire que les masses d'hélium ainsi projetées sont des atomes. Or on sait, depuis Crookes, que la phosphorescence excitée par les rayons α sur les substances qui les arrêtent se résout à la loupe en *scintillations*, points lumineux qui apparaissent et disparaissent aussitôt après aux divers points de l'écran soumis aux rayons, et Crookes a supposé que chaque scintillation marquait le point d'arrivée de l'un de ces atomes d'hélium qui

heurtent l'écran avec une vitesse de plusieurs milliers de kilomètres par seconde.

Regener a montré le premier qu'il y avait là un moyen de déterminer les diverses grandeurs moléculaires (1). Il comptait les scintillations produites par une préparation donnée de polonium dans un angle donné, et en déduisait le nombre total de projectiles $\alpha$ émis en une seconde par cette préparation (en fait 1800). Il mesurait ensuite le courant de saturation (0,136 unité électrostatique) dû aux ions produits dans l'air par les rayons $\alpha$ de la même préparation. Comme Rutherford avait, d'autre part, établi que le courant de saturation dû aux rayons $\alpha$ du polonium vaut 94000 fois la charge positive portée par ces rayons, cela donnait $\frac{0,136}{1800.94000}$ pour la charge de chaque projectile, soit environ $8.10^{-10}$. L'atome d'hélium projeté porte donc 2 fois la charge élémentaire, et du même coup on a par là un nouveau moyen d'obtenir cette charge, pour laquelle Regener trouvait ainsi la valeur $4.10^{-10}$, en bon accord avec les autres déterminations.

Malgré cette concordance, on pouvait encore hésiter à admettre que les scintillations fussent en nombre juste égal à celui des projectiles émis. Rutherford et Geiger ont étendu et complété le beau travail de Regener en trouvant un second moyen, extraordinairement ingénieux, pour compter ces projectiles (2).

Dans leur dispositif, les rayons $\alpha$ provenant d'une couche *mince* radioactive de surface donnée (radium C), et filtrés par un diaphragme de mica (également assez mince pour qu'ils le traversent tous), passent dans un gaz à faible pression entre deux armatures à potentiels différents, dont l'une est reliée à un électromètre sensible. Chaque projectile produit dans le gaz une traînée d'ions qui se meuvent suivant leur signe vers l'une ou l'autre de ces électrodes. Si la pression est assez basse ou la différence de potentiel assez grande, chacun de ces ions peut acquérir entre deux chocs moléculaires une vitesse assez grande pour briser les molécules qu'il rencontre en ions qui deviennent à leur tour ionisants (3),

(1) Regener, *Verh. d. deutsch. phys. Ges.*, t. X, 1908, p. 78.
(2) *Proc. Roy. Soc.*, t. LXXXI, 1908, p. 141 et 162; *Radium*, t. V, 1908, p. 257.
(3) Phénomène de Townsend : *Phil. Mag.*, t. VI, 1903, p. 598.

ce qui multiplie facilement par 1000 la décharge qui serait due aux seuls ions directement formés sur le passage du projectile, et la rend assez forte pour être décelée par une déviation notable de l'aiguille électrométrique. Dans ces conditions, en éloignant suffisamment la source radioactive et en limitant par une petite ouverture le rayonnement $\alpha$ qu'elle peut envoyer entre les deux armatures, on arrive facilement à voir l'action sur l'électromètre se résoudre en impulsions *complètement distinctes*, irrégulièrement distribuées dans le temps (par exemple de 2 à 5 par minute), ce qui prouve de façon évidente la structure granulaire du rayonnement.

La numération se fait avec une précision plutôt meilleure que celle des scintillations. Les nombres obtenus par les deux méthodes sont égaux, dans la limite des erreurs d'expérience. Rapportant ces nombres au gramme de radium, Rutherford trouve que $1^g$ de radium en état de régime constant (avec ses produits de désintégration) émet par seconde $13,6.10^{10}$ atomes d'hélium, ce qui fait pour le radium seul $3,4.10^{10}$ projectiles.

Cette numération des projectiles $\alpha$ permet, au moins de quatre manières, d'atteindre aux grandeurs moléculaires.

49. **Charge d'un projectile $\alpha$.** — Les projectiles $\alpha$ sont positifs. Si donc on reçoit dans un cylindre de Faraday (1) les projectiles en nombre $n$ (désormais connu) qui émanent d'une couche mince radioactive (les projectiles négatifs $\beta$ facilement déviables par l'aimant étant écartés par un champ magnétique intense), et si l'on mesure la charge positive Q entrée dans le cylindre, le quotient $\frac{Q}{n}$ donnera la charge moyenne du projectile.

L'expérience faite par Rutherford et Geiger sur l'échantillon même qui avait servi aux numérations (ce qui dispense de tout étalonnage) donna une charge $9,3.10^{-10}$, correspondant à deux électrons, la charge élémentaire étant alors $4,65.10^{-10}$, ce qui fait pour la constante d'Avogadro

$$62.10^{22},$$

(1) Comme j'ai fait jadis dans l'expérience qui a fixé la nature des rayons cathodiques (*Comptes rendus*, décembre 1895).

l'erreur maximum ne pouvant probablement pas atteindre 10 pour 100.

Plus récemment (1909), Regener a repris ses mesures en perfectionnant la numération des scintillations, qu'il a observées avec un bon microscope sur une lame bien homogène de diamant. Il mesurait, au cylindre de Faraday, la charge positive rayonnée par la préparation active (polonium), et faisait le quotient de cette charge par le nombre de projectiles émis. Mais sa mesure de la charge me paraît incertaine.

Je ferai observer, en effet, que dans cette méthode *on admet implicitement que toute la charge accusée par le récepteur est portée par les projectiles* $\alpha$. Or cela n'est pas sûr, et voici, en particulier, une cause d'erreur : l'explosion qui lance dans un sens un projectile $\alpha$, lance en sens inverse le reste $\alpha'$ de l'atome radioactif, qui entraîne probablement aussi avec lui une charge positive (fait vérifié par Makower dans le recul du radium A). Ces rayons $\alpha'$, peu pénétrants, ne pouvaient agir avec le dispositif de Rutherford et Geiger, où un mince diaphragme sépare le corps actif et le récepteur. Mais ils ont dû agir dans le dispositif de Regener (vide extrême et pas de diaphragme), car toute chance d'arrêt des rayons $\alpha'$ y semble supprimée. Le soin apporté par Regener à la numération des scincillations permet du moins d'affirmer, à ce qu'il me semble, que la charge de l'électron doit être inférieure à la valeur $4{,}8.10^{-10}$ (c'est-à-dire N supérieur à $60.10^{22}$), que Regener donne comme exacte à 3 pour 100 près (1).

50. **Numération des projectiles qui engendrent un volume connu d'hélium.** — Puisque nous savons maintenant compter les projectiles $\alpha$ émis en 1 seconde par une substance radioactive, nous savons combien il y a d'atomes dans la masse d'hélium engendrée pendant le même temps. Si nous pouvons déterminer cette masse, nous aurons de façon directe la masse de l'atome d'hélium, et par suite les autres grandeurs moléculaires.

Or, la masse d'hélium dégagé peut se mesurer, en mesurant le

(1) Si les projectiles $\alpha'$ du polonium portent en moyenne une charge positive, et si 15 pour 100 de ces projectiles entrent dans le cylindre de Faraday (le reste pouvant être arrêté dans le dépôt radioactif lui-même) la valeur de Regener s'abaisse à $4.10^{-10}$.

volume qu'elle occupe à une température et une pression fixées. Le difficile est de recueillir tout l'hélium et de ne pas y laisser d'autres gaz.

Les premières mesures soignées, faites par Sir J. Dewar (1), conduisent (après comparaison de son échantillon de radium avec celui sur lequel Rutherford a fait ses numérations de projectiles) à admettre un dégagement de $164^{mm^3}$ par an pour un $1^g$ de radium en équilibre radioactif, ce qui ferait $N.10^{-22}$ égal à 60.

Boltwood et Rutherford (2) ont repris ces mesures tout récemment, sur un échantillon contenant $0^g,2$ de radium auquel on laissa dégager à deux reprises, pendant plusieurs mois, quelques millimètres cubes d'hélium. Ces deux déterminations indiquent, pour le volume annuel dégagé par gramme, $154^{mm^3}$ et $158^{mm^3}$, c'est-à-dire, pour $N.10^{22}$, les valeurs 62,4 et 64.

Enfin M^me^ Curie vient de faire connaître les premiers résultats d'une détermination particulièrement directe qu'elle vient d'effectuer sur l'hélium dégagé par le polonium (3).

Ce choix est avantageux, d'abord parce que les phénomènes sont moins complexes, le polonium étant le terme de sa série radioactive (en sorte qu'une seule transmutation intervient), et surtout parce que, vu l'absence d'émanation gazeuse dans l'espace qui surmonte la matière radioactive (espace où les rayons $\alpha$ ne sont guère arrêtés que par les parois), le nombre des projetiles $\alpha$ qui entrent dans le verre est négligeable; on évite donc la difficulté (et l'incertitude) de faire sortir l'hélium occlus dans cette paroi de verre.

La numération des projectiles a été faite, comme dans la célèbre série de Rutherford et Geiger, et d'après les scintillations, et d'après les impulsions électrométriques individuellement causées par ces projectiles. Mais la numération à l'électromètre a été faite par un enregistrement photographique extraordinairement soigné, où les impulsions sont largement espacées (1 par minute environ), et dont la discussion ne paraît comporter aucune incertitude. Environ 5000 impulsions ont été comptées dans une première

(1) *Trans. Roy. Soc.*, t. LXXXIII, 1908, p. 280 et LXXXV, 1910, p. 410.

(2) *Akad. d. Wiss. Wien*, mars 1911.

(3) Après avoir antérieurement établi (*Comptes rendus*, 1910) qu'en effet les rayons $\alpha$ du polonium sont bien de l'hélium, comme ceux du radium.

série d'expériences. La mesure du volume d'hélium ($0^{mm^3},58$), après absorption de tout gaz étranger, a été faite par M. Debierne. Cette première série donne pour la constante d'Avogadro

$$N = 65.10^{22}$$

susceptible d'être un peu changée quand on aura compté plus d'impulsions et laissé dégager un plus grand volume d'hélium.

51. **Numération des atomes de radium qui forment une fraction connue d'atome-gramme.** — Le nombre des projectiles émis donne probablement aussi bien le nombre des atomes générateurs disparus que celui des atomes d'hélium apparus. Si donc on a un moyen de savoir quelle fraction d'atome-gramme du corps générateur a disparu, on aura immédiatement la masse de l'atome de ce corps, donc les autres grandeurs moléculaires.

On a tous les éléments du calcul dans le cas du radium, pour lequel nous connaissons l'atome-gramme $226^g,5$ (M^me^ Curie) et le débit $3,4.10^{10}$ en projectiles $\alpha$ par gramme (Rutherford). Cet atome-gramme émet donc par seconde $226,5.3,4.10^{10}$ projectiles $\alpha$. Nous savons, d'autre part, d'après Boltwood (1), que la période du radium est environ 2000 ans, en sorte que la fraction d'atome-gramme disparu par seconde doit être $N.1,09.10^{-11}$, et cela donne N par l'équation

$$226,5.3,4.10^{10} = N.1,09.10^{-11},$$

d'où résulte, dans l'état actuel des mesures,

$$N = 71.10^{22}.$$

52. **Énergie cinétique d'un projectile $\alpha$.** — Si enfin on peut mesurer l'énergie cinétique et la vitesse des projectiles $\alpha$ qu'on sait dénombrer, on aura, encore d'une façon nouvelle, la masse de l'atome d'hélium et les grandeurs moléculaires. Or, on a ces données, du moins de façon approximative. L'énergie cinétique, à quelques centièmes près (relatifs aux rayons pénétrants $\beta$ et $\gamma$), se confond avec la chaleur sans cesse dégagée par le radium (Curie). Soient $u_1$, $u_2$, $u_3$, $u_4$ les vitesses initiales (déterminées

(1) Boltwood, *Amer. Journ. Sc.*, 1908.

par Rutherford à partir des déviations électrostatiques et énergétiques) pour les 4 séries de projectiles $\alpha$ émis par le radium en équilibre radioactif. On aura sensiblement, puisque le radium dégage $118^{cal}$ par gramme et par heure, et que la masse de $1^{at}$ d'hélium est $\frac{4}{N}$,

$$\frac{1}{2}\frac{4}{N}3{,}4\cdot10^{10}\left[u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2\right]=\frac{110\cdot4\cdot18\cdot10^7}{3600},$$

d'où résulterait pour N la valeur 62 (approximative).

## IX. — GRANDEURS MOLÉCULAIRES ET SPECTRE DU CORPS NOIR.

Pour établir la structure granulaire de la matière, nous avons jusqu'ici observé cette matière même. Grâce à l'intuition pénétrante de M. Planck, nous pouvons aussi maintenant déterminer les éléments moléculaires, sans faire directement intervenir la matière, en étudiant la répartition de l'énergie dans le spectre d'un rayonnement isotherme.

53. On sait en effet que, en appliquant à l'hypothèse des quanta les principes de la thermodynamique statistique, Planck obtient, pour exprimer la part d'énergie $\mathcal{E}(\lambda,T)\,d\lambda$ qui, dans chaque centimètre cube de radiation en équilibre, correspond à la bande $(\lambda,\lambda+d\lambda)$, l'équation suivante, *expérimentalement vérifiée :*

$$\mathcal{E}(\lambda,T)\,d\lambda=\frac{C}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{C'}{\lambda T}}-1}d\lambda,$$

qu'on peut écrire, remplaçant les constantes universelles C et C' par les formes $8\pi ch$ et $c\frac{h}{r}$ sous lesquelles elles s'introduisent dans le calcul de Planck,

$$\mathcal{E}(\lambda,T)=\frac{8\pi ch}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{h}{r}\frac{c}{\lambda T}}-1},$$

où $c$ désigne la vitesse de la lumière, $r$ la constante universelle $\frac{R}{N}$, et $h$ une nouvelle constante universelle (dont le produit

par la fréquence représente, pour cette fréquence, l'élément indivisible de l'énergie émise ou absorbée par la matière). L'étude de la répartition d'énergie dans le spectre, donnant $c$ et $c'$, permettra donc de calculer la constante N d'Avogadro (1). Planck fait le calcul comme suit :

Soit $\lambda_m$ la longueur d'onde correspondant au maximum de $\mathcal{E}$, en sorte que $\lambda_m T$ est indépendant de la température (Wien). Pour cette valeur, la dérivée de $\mathcal{E}$ doit être nulle, ce qui donne, en appelant $x$ l'expression $\frac{h}{r}\frac{c}{\lambda T}$,

$$e^x(x-5)+5=0$$

résolue par $x = 4{,}965$, c'est-à-dire pour

$$\frac{h}{r} = \frac{4{,}965}{c}\lambda_m T. \qquad (1)$$

D'autre part, l'énergie totale par centimètre cube, égale a $\int_0^\infty \mathcal{E}(\lambda, T)\,d\lambda$, est aussi égale à $uT^4$, d'après la loi de Stefan, ce qui donne, en introduisant la variable $x$,

$$u = \frac{r^4}{h^3}\frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1},$$

ou bien, remplaçant l'intégrale par sa valeur J (calculable)

$$\frac{r^4}{h^3} = \frac{c^3}{8\pi J}u. \qquad (2)$$

Cela fait deux équations donnant $h$ et $r$, si l'on a $\lambda_m T$ et $u$.

En particulier on trouve par une élimination évidente, et en observant que $\lambda_m T$ est égal à $\frac{c\frac{h}{r}}{4{,}965}$ ou $\frac{C'}{4{,}965}$ d'après (1)

$$r = A\,u\,C'^3,$$

(1) Quand on ne détaille pas le raisonnement, il peut sembler paradoxal que la structure de la matière intervienne (par l'intermédiaire de N) en l'absence de toute matière, dans l'état d'équilibre de la radiation. Cela tient au fait que l'entropie, dans la thermodynamique statistique, se présente comme proportionnelle au logarithme de la probabilité d'un état. Le coefficient de proportionnalité, qui doit être indépendant du système, est en particulier le même que pour un gaz, et par là s'introduit N.

A étant une constante (connue). Planck trouvait ainsi (1901) à partir des données alors les plus sûres, une valeur de $r$ telle que

$$N = 61{,}6.10^{22}.$$

L'erreur probable est la somme de l'erreur probable sur la constante $u$ de la loi de Stefan, et du *triple* de l'erreur probable sur C'. Après les mesures de Kurlbaum contrôlées par Bauer et Moulin (1), l'erreur sur $u$ n'atteint probablement pas 2 pour 100; je croyais, d'autre part, C' fixé à mieux que 1 pour 100 près, et je ne savais comment expliquer l'écart entre la valeur ainsi obtenue pour N et celle que j'avais trouvée.

J'ai eu le plaisir de trouver l'explication dans le rapport de M. Warburg, où j'ai appris que dans les premières mesures, jugées à tort très précises, l'erreur sur la température avait pu atteindre 50° à 1600°, et que les mesures actuelles (2) permettent d'attribuer à C' aussi bien la valeur 142 que la valeur 146, ce qui fait plus que 8 pour 100 d'incertitude dans la valeur qui en résulte pour N.

## X. — LA CONVERGENCE DES DÉTERMINATIONS.

**54. Valeur probable de N.** — J'ai discuté, en cours de route, chacune des valeurs obtenues pour N. Peut-être on trouvera que cette discussion permet de penser que la valeur exacte ne s'écarte pas beaucoup de la valeur $68{,}5.10^{22}$ obtenue de façon concordante par la répartition et par l'agitation des grains des émulsions. Je suppose qu'on pourrait raisonnablement admettre

$$N = 67.10^{22}$$

à peu près égale à la moyenne brute des déterminations qui peuvent prétendre à de la précision, et qui entraîne

$$e = 4{,}3.10^{-10}$$

la précision pouvant être de 3 pour 100.

(1) A vrai dire récemment remises en cause par Féry.

(2) Holborn et Valentiner, *Ann. d. Phys.*, t. XXII, 1907, p. 1. — Coblentz, *Phys. Rev.*, t. XXXI, 1910, p. 317.

**55. Réalité des molécules.** — Parvenus au terme actuel de cette étude, si nous jetons un coup d'œil sur les divers phénomènes qui nous ont livré les grandeurs moléculaires, nous serons conduits à former le Tableau suivant :

| PHÉNOMÈNES OBSERVÉS. | | $\frac{N}{10^{23}}$. |
|---|---|---|
| Viscosité des gaz | (Volume du liquide) | (> 45) |
| | Équation de Van der Waals | 62 |
| Mouvement brownien. | Répartition des grains | 68,3 |
| | Agitation de translation | 68,8 |
| | Agitation de rotation | 65 |
| | Diffusion | 69 |
| Répartition irrégulière des molécules | Opalescence critique | 75 |
| | Bleu du ciel | 60 (?) |
| Charge de sphérules (dans un gaz) | | 64 |
| Radioactivité | Charge des projectiles α | 62,5 |
| | Masse d'hélium engendré | 64 |
| | Masse du radium disparu | 71 |
| | Énergie rayonnée | 60 |
| Spectre du corps noir | | 64 |

On est saisi d'admiration devant le miracle de concordances aussi précises à partir de phénomènes si différents. Qu'on retrouve la même grandeur, d'abord à l'intérieur de chacune des méthodes, en variant autant que possible les conditions de l'expérience, et que les nombres ainsi définis sans ambiguïté par tant de méthodes coïncident, cela donne à la réalité moléculaire autant de certitude qu'en peuvent avoir les principes de la Thermodynamique.

Pourtant, et si fortement que s'impose l'existence des molécules ou des atomes, nous devons toujours être en état d'exprimer la réalité visible sans faire appel à des éléments encore invisibles. Et cela est en effet très facile. Il suffit d'éliminer l'invariant N entre les $p$ équations qui nous ont servi à le déterminer, pour obtenir $(p-1)$ relations où ne figurent que des propriétés sensibles, et qui expriment des connexions profondes entre des phénomènes de prime abord aussi complètement indépendants que la

viscosité des gaz, le mouvement brownien, le bleu du ciel, le spectre du corps noir, ou la radioactivité.

Par exemple, en éliminant les éléments moléculaires entre l'équation du rayonnement noir et l'équation de diffusion des granules d'une émulsion, on trouvera

$$\mathcal{E}(\lambda, T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{ch}{\lambda T}\frac{6\pi a\zeta D}{\theta}} - 1},$$

D étant le coefficient de diffusion de sphérules de rayon $a$, dans un fluide de viscosité $\zeta$ et de température $\theta$. En sorte qu'on peut contrôler, par des mesures spectrophotométriques, des pointés relatifs aux émulsions !

Mais, sous prétexte de rigueur, nous n'aurons pas la maladresse de chasser ainsi de nos équations les grandeurs élémentaires qui nous ont permis de les obtenir. Ce ne serait pas enlever des échafaudages devenus inutiles à l'édifice terminé, ce serait masquer les piliers qui en font l'ossature et la beauté.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. PERRIN.

M. Lindemann demande si M. Perrin a envisagé, comme cause d'erreur possible de ses résultats, la pression de radiation due à l'éclairage; car, avec des dimensions aussi petites que celles des particules considérées, la pression de radiation pourrait avoir des valeurs assez grandes comparativement à la pesanteur.

M. Perrin. — La pression de radiation doit être négligeable : 1° parce que l'éclairage étant instantané ne peut modifier la répartition; 2° parce que le résultat ne paraît pas dépendre de l'intensité de la lumière.

M. Lorentz. — Il est curieux (1) de remarquer que l'hypothèse de J.-J. Thomson, relative à la nature des atomes (sphères d'électricité positive), conduit exactement à la même valeur de K que l'hypothèse des sphères parfaitement conductrices.

M. Einstein. — Je voudrais faire remarquer que M. Weiss, de Prague, a pu montrer pourquoi Ehrenhaft a trouvé des valeurs tellement petites pour $e$. M. Weiss a déduit la charge des particules d'argent dans l'air en combinant les mesures de leur mouvement brownien et de leur mobilité dans le champ électrique, et a obtenu pour $e$ des valeurs concordantes avec celles fournies par les autres méthodes. Il a montré que, pour ces particules, aucune relation simple n'existe entre la vitesse de chute sous l'action de la pesanteur et la mobilité, d'où il résulte que ces particules doivent avoir une forme très irrégulière. Les résultats de M. Ehrenhaft sont donc illusoires, puisqu'on ne peut pas déduire la masse de telles particules de l'observation de leur vitesse de chute.

(1) Rapport de M. Perrin, p. 162, note.

M. Langevin. — Le procédé employé par M. Weiss pour arriver à la charge des particules est tout à fait voisin de celui de M. Townsend, qui compare la mobilité au coefficient de diffusion; l'observation du mouvement brownien remplacerait ici la mesure du coefficient de diffusion auquel il est lié et serait applicable lorsque le coefficient de diffusion serait extrêmement faible ou difficile à observer directement.

M. Perrin. — C'est ce que j'ai dit à M. Einstein il y a un instant quand il m'a informé en particulier des mesures si intéressantes de M. Weiss.

M. Hasenöhrl. — Je tiens à constater que M. Przibram ne s'est jamais joint à l'opinion de M. Ehrenhaft. Il n'a jamais conclu que ses expériences soient incompatibles avec l'existence d'une quantité élémentaire d'électricité.

Mme Curie. — La concordance entre les résultats de M. Regener et ceux de M. Rutherford pour la valeur de $e$ pourrait s'expliquer en admettant que le résidu d'un atome de polonium, après émission d'une particule $\alpha$ (atome de plomb?), est émis sans charge. Si toutes ces particules étaient émises avec la charge élémentaire, le nombre de M. Regener devrait être une fois et demie celui de M. Rutherford, en admettant qu'on a compté comme scintillations seulement celles qui correspondent aux particules $\alpha$.

M. Perrin. — Avant qu'on eût étudié la production de rayons $\alpha'$, j'avais supposé (*Congrès de Radiologie*, 1910) que cette production faussait le résultat de M. Regener. Depuis, la charge positive a été trouvée, en particulier pour le radium A. Je regarde comme vraisemblable qu'elle se produit aussi pour le plomb, qu'on suppose projeté par le polonium, et, plus généralement, pour tout atome lancé avec une grande vitesse, qui s'ioniserait lui-même, s'il n'était déjà chargé, au moment de son premier choc contre une molécule quelconque.

La charge des projectiles $\alpha'$ étant admise, il n'en résulte pas nécessairement pour la charge reçue une élévation aussi forte que celle dont parle Mme Curie. En effet, tous les projectiles $\alpha'$ ne traversent pas forcément la couche active du polonium qui peut

ne pas avoir une épaisseur constante; si la matière y est disposée par petits amas irréguliers, les projectiles $\alpha'$ formés dans l'intérieur de ces amas n'en pourront pas sortir faute d'un pouvoir pénétrant suffisant. L'écart des nombres 4,2 à 4,8 supposerait que 10 pour 100 seulement des projectiles $\alpha'$ formés ont pénétré dans le cylindre de Faraday.

# APPLICATION

DE LA

# THÉORIE DES QUANTA

A DIVERS

# PROBLÈMES PHYSICO-CHIMIQUES;

PAR M. W. NERNST.

Avant d'entrer dans le sujet particulier de ce Rapport, nous donnerons une exposition de la théorie des quanta qui, bien qu'elle repose sur des considérations moins générales que les démonstrations plus abstraites de Planck et d'Einstein, montre par là même plus clairement les hypothèses nouvelles et peut ainsi paraître plus démonstrative au point de vue physique.

## I. — INTRODUCTION DE L'HYPOTHÈSE DES QUANTA.

Considérons un corps solide quelconque (substance cristallisée ou amorphe, c'est-à-dire liquide surfondu) et supposons que les atomes y sont maintenus, par leurs actions mutuelles d'attraction et de répulsion, à des distances les uns des autres qui, au zéro absolu, sont grandes par rapport à l'amplitude des oscillations qu'effectuent ces atomes à des températures plus élevées, bien que notablement inférieures au point de fusion ou de ramollissement. Pour plus de simplicité, nous limiterons nos considérations au cas d'un corps simple dont les atomes sont les particules constitutives du corps solide (élément monoatomique) (1).

(1) La plupart des corps simples semblent se comporter ainsi, et, fait remarquable, même le diamant auquel pour d'autres raisons on a cru devoir attribuer un poids moléculaire très élevé ; peut-être cette simplicité avec laquelle se com-

Quand un tel atome est éloigné de sa position d'équilibre, mais assez peu pour rester suffisamment distant des atomes voisins, la force qui tend à le ramener vers cette position d'équilibre doit être proportionnelle à l'écart.

Dans ces conditions, la capacité calorifique $\int_0^T C_v dT$ doit correspondre à l'énergie d'oscillation des atomes autour de leurs positions d'équilibre; cette énergie comprend, outre l'énergie cinétique, l'énergie potentielle des actions qui tendent à ramener les atomes vers leurs positions d'équilibre. Si, pour simplifier, nous supposons ici et dans tout ce qui suit la substance isotrope, nous pouvons évidemment représenter le mouvement d'un atome en projetant sa trajectoire sur trois plans perpendiculaires et obtenir ainsi, en moyenne, trois *cercles d'oscillations*.

Si $\rho$ est le rayon d'un de ces cercles parcouru avec la vitesse $u$ et si $m$ est la masse de l'atome, l'égalité de la force centrifuge et de la réaction élastique donne

$$\frac{mu^2}{\rho} = A\rho, \tag{1}$$

où A est le coefficient de proportionnalité de cette réaction élastique à la distance $\rho$ où l'atome se trouve de sa position d'équilibre. L'énergie potentielle correspondante est

$$\int_0^\rho A\rho\, d\rho = \frac{A\rho^2}{2}$$

qui est égale, d'après l'équation (1), à l'énergie cinétique $\frac{mu^2}{2}$. Les énergies potentielle et cinétique sont égales.

Supposons notre corps à basse température et environné par un gaz. Il est naturel de penser qu'à cause des chocs mutuels, l'équilibre de température entre le corps solide et le gaz correspond à l'égalité des énergies cinétiques moyennes. Le contenu d'énergie cinétique du solide sera égal, par atome-gramme, à $\frac{3}{2}RT$, et, par suite de l'égalité des énergies potentielle et cinétique, la capacité

porte le diamant doit-elle être attribuée au fait que, dans sa molécule, tous les atomes sont liés de la même manière. Au contraire, le soufre et le graphite se comportent comme nettement polyatomiques.

calorifique doit être égale à 3RT; la chaleur spécifique atomique sera donc

$$3R = 5{,}955.$$

Boltzmann avait déjà remarqué qu'on obtient ainsi une explication de la loi de Dulong et Petit, et, par une extension facile, de la loi de Kopp-Neumann. Les considérations qui précèdent reçoivent par là une importante confirmation.

Mais il se trouve qu'aux très basses températures, pour lesquelles la théorie devrait être le mieux vérifiée, puisque les raisonnements employés doivent être particulièrement corrects pour de petites oscillations, l'expérience donne pour un grand nombre d'éléments et de combinaisons une diminution très rapide de la chaleur spécifique moléculaire, et mes expériences ont montré qu'il s'agit ici, sans aucun doute, d'une propriété tout à fait générale.

Ici, comme dans d'autres cas analogues, le corps solide se comporte donc comme complètement rigide, tandis que, d'après les lois de la mécanique statistique, chaque atome devrait prendre une énergie d'agitation correspondante au nombre de ses degrés de liberté. Lord Rayleigh a déjà insisté sur ce point dans le numéro de janvier 1900 du *Philosophical Magazine*.

Une explication satisfaisante a été donnée par Planck tout d'abord et complétée par Einstein; nous pouvons formuler de la manière suivante la nouvelle hypothèse, qui résout, semble-t-il, de manière complète, le désaccord de la théorie avec l'expérience.

Considérons l'un des trois cercles d'oscillation qui nous servent à représenter le mouvement d'un atome autour de sa position d'équilibre, et supposons qu'au moment où cette oscillation est excitée, par exemple simplement grâce au choc d'une molécule gazeuse, l'énergie ne puisse être prise que par multiples entiers d'un quantum proportionnel à la fréquence des oscillations. Pour une molécule gazeuse qui se meut librement, cette fréquence est nulle et, par conséquent, l'énergie cinétique peut varier de manière continue; en d'autres termes, rien n'est changé à la théorie cinétique des gaz. Au contraire, nous aboutissons à des résultats tout à fait nouveaux, comme Einstein l'a montré, lorsque nous examinons le cas des corps solides, lorsque nous évaluons, dans la nouvelle hypothèse, l'énergie d'atomes liés à des positions d'équi-

libre. De plus, nous nous trouvons aussi conduits à de nouveaux points de vue si nous appliquons au cas des mouvements de rotation des molécules la théorie des quanta d'énergie. Nous reviendrons plus loin brièvement sur ce point.

Retournons à notre corps solide : les molécules du gaz environnant doivent se trouver, à cause des chocs, en équilibre statistique avec les oscillations des atomes. Les énergies cinétiques de ces atomes doivent être distribuées selon la loi de répartition de Maxwell autour de la valeur moyenne qui correspond à la température du système. Si nous faisons tout d'abord abstraction de la théorie des quanta et si nous supposons que l'énergie cinétique des oscillations circulaires obtenues par projection sur un plan est en équilibre statistique avec l'énergie cinétique du mouvement des molécules gazeuses projeté sur ce même plan, nous devons conclure que la même loi de répartition existe dans les deux cas. Cette conception semble d'ailleurs particulièrement plausible, si nous l'énonçons de la manière suivante : les énergies cinétiques des oscillations circulaires d'atomes de différentes natures et leur répartition autour d'une valeur moyenne sont, à une température donnée, indépendantes de leur rayon. Dans un gaz, ces oscillations circulaires ont un rayon infiniment grand, puisque nous pouvons considérer une trajectoire rectiligne comme une portion d'un cercle de rayon infini.

Désignons par $N_0$ le nombre des atomes contenus dans l'atome-gramme, et soit

$$E_0 = \frac{RT}{N_0}$$

l'énergie moyenne de l'oscillation circulaire d'un atome isolé obtenue par projection sur un plan quelconque; la loi de répartition de Maxwell donne l'énergie E du $N^{\text{ième}}$ atome, si nous supposons les atomes rangés par ordre d'énergie décroissante à un moment donné

$$(2) \qquad E = E_0 \log \frac{N_0}{N_0 - N} \qquad \text{ou} \qquad N = N_0\left(1 - e^{-\frac{E}{E_0}}\right).$$

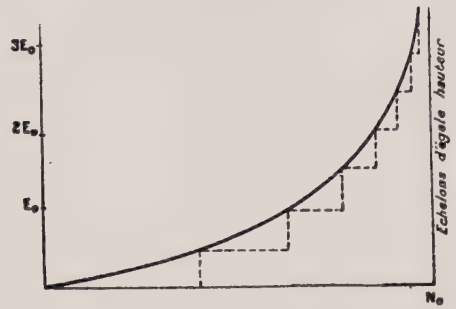
La courbe représentée par la figure ci-après donne la répartition de l'énergie entre les divers atomes; la surface comprise entre la courbe, l'axe des abscisses et l'ordonnée de droite a évidemment

pour valeur

$$N_0 E_0 = RT.$$

Une semblable répartition n'existe que dans l'hypothèse où l'énergie d'un atome peut varier de manière continue. Introduisons maintenant l'hypothèse qu'une seule molécule gazeuse, au moment

Fig. 9.




du choc contre un atome oscillant autour de sa position d'équilibre avec la fréquence $\nu$, ne peut lui céder ou lui enlever qu'une énergie multiple entier du quantum

$$\varepsilon = h\nu = \frac{R}{N_0}\beta\nu,$$

la courbe de répartition doit alors être remplacée par la ligne en escalier indiquée sur la figure. Tous les atomes qui, d'après la loi de répartition de Maxwell, devraient posséder une énergie inférieure à $\varepsilon$, resteront absolument au repos ; puis viendra une série d'atomes qui posséderont tous une énergie égale au quantum $\varepsilon$ ; leur nombre est déterminé par la différence d'abscisses des deux points de la courbe, qui ont pour ordonnées $2\varepsilon$ et $\varepsilon$. Si nous désignons par $N_1$, $N_2$, $N_3$, ... les abscisses correspondant aux énergies $\varepsilon$, $2\varepsilon$, $3\varepsilon$ ..., la surface située au-dessous de la ligne en escalier, c'est-à-dire la capacité calorique d'un atome-gramme du solide, a pour valeur

$$\varepsilon(N_2 - N_1) + 2\varepsilon(N_3 - N_2) + 3\varepsilon(N_4 - N_3) + \ldots,$$

ou, en remplaçant les valeurs de N par les expressions déduites

de la formule (2),

$$\varepsilon N_0\left[\left(e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}-e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}\right)+2\left(e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}-e^{-\frac{3\varepsilon}{E_0}}\right)+\ldots\right]$$
$$=\varepsilon N_0\left(e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}+e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}+\ldots\right)=\frac{\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}}-1}.$$

Si nous éliminons $E_0$ et si nous multiplions par 3 pour obtenir la capacité calorifique totale par atome-gramme, il vient

$$W=3\frac{\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon N_0}{RT}}-1}=3R\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}. \tag{3}$$

En différentiant par rapport à T, on obtient la chaleur atomique

$$\frac{dW}{dT}=3R\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}. \tag{4}$$

C'est la formule donnée par Einstein.

On obtient ainsi une explication de la diminution aux basses températures, jusqu'à des valeurs tendant vers zéro, de la chaleur spécifique atomique des solides. Les écarts, à partir de la loi de Dulong et Petit, se produisent d'autant plus vite, d'après cette formule, quand la température s'abaisse, que la fréquence $\nu$ est plus grande pour les oscillations des atomes considérés.

Si nous pouvons déterminer, par d'autres procédés, cette fréquence $\nu$, nous serons à même de prévoir, d'après la théorie précédente, à quelles températures les écarts, à partir de la loi de Dulong et Petit, commenceront à devenir notables. Nous verrons plus loin les divers moyens qui conduisent à l'évaluation de $\nu$; nous nous occuperons tout d'abord des procédés optiques par lesquels on obtient la confirmation la plus précise de la théorie.

## II. — COMPARAISON AVEC L'EXPÉRIENCE.

Mes élèves et moi avons mesuré, depuis quelques années, les chaleurs spécifiques vraies d'un grand nombre de substances

jusqu'aux très basses températures. D'autre part, Rubens et Hollnagel ont mesuré les longeurs d'onde d'absorption maximum pour le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le bromure de potassium, et ont trouvé dans chacun de ces trois cas deux bandes d'absorption étroites. Comme il est vraisemblable d'après ce qui précède, ce résultat important signifie que, dans les cristaux solides, des ions sont présents dont le mouvement thermique doit fournir des bandes d'émission correspondant aux bandes d'absorption observées.

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec la formule obtenue plus haut a donné tout d'abord ce résultat qualitatif que la diminution de chaleur spécifique prévue aux basses températures par la théorie d'Einstein se produit effectivement, et en particulier dans le cas du plomb, pour lequel cependant Dewar (1905) avait cru obtenir une chaleur atomique sensiblement constante jusqu'aux plus basses températures.

Cependant la concordance n'est pas quantitative, comme le montrent les Tableaux suivants :

*Cuivre* $\beta\nu = 240$.

| T. | CHALEUR ATOMIQUE | |
|---|---|---|
| | observée. | calculée. |
| 88..... | 3,38 | 3,31 |
| 33,4..... | 0,538 | 0,234 |
| 22,5..... | 0,223 | 0,023 |

Pour le chlorure de sodium et les autres sels, dont les fréquences atomiques sont déterminées optiquement, la formule d'Einstein ne donne encore que l'allure générale de la courbe :

KCl; $\beta\nu = 218$ (d'après Rubens et Hollnagel).

| T. | CHALEUR ATOMIQUE | |
|---|---|---|
| | observée. | calculée. |
| 86..... | 4,36 | 3,54 |
| 52,8..... | 2,80 | 1,70 |
| 30,1..... | 0,98 | 0,235 |
| 22,8..... | 0,58 | 0,039 |

L'explication la plus immédiate de ce désaccord quantitatif est évidemment fournie par l'hypothèse que les atomes du solide ne sont pas tous liés de la même manière et qu'on ne peut pas parler d'une fréquence déterminée, mais d'une bande très étalée.

Un examen plus complet montre que cette hypothèse ne saurait être suffisante, pour les raisons suivantes :

1° Les courbes des chaleurs atomiques pour Pb, Ag, Zn, Cu, Al, Hg, I et le diamant, et pour les composés KCl, NaCl, KBr, forment un faisceau concordant, c'est-à-dire que, par un choix convenable d'échelle pour les températures, toutes ces courbes peuvent être superposées. Il faudrait supposer, ce qui paraît peu vraisemblable, que pour toutes ces substances les bandes d'absorption sont étalées de la même manière. De plus, les courbes ci-après montrent que, pour les métaux d'une part et pour les halogènes d'autre part, l'étalement se fait de manière très différente.

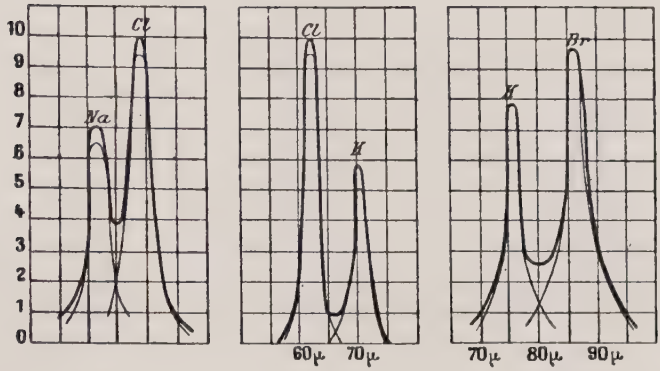
Tout au plus, dans le cas des substances amorphes, pouvons-nous prévoir des oscillations atomiques de fréquence variable d'un atome à l'autre ; ceci correspond bien au fait que la chaleur atomique moyenne du quartz amorphe diminue beaucoup plus lentement avec la température que celle du quartz cristallisé (*voir* plus loin). La grande conductibilité calorifique observée par Eucken (1) dans les substances cristallisées par rapport aux

(1) Eucken, *Ann. der Physik*, 4e série, t. XXXIV, 1911, p. 185.

substances amorphes aux basses températures, montre que dans le premier cas nous avons à faire à une fréquence bien définie (et par conséquent à une bonne résonance qui facilite le passage d'énergie d'un atome aux voisins), et dans le second cas, au contraire, à une bande étalée.

2° Rubens et Hollnagel (1) donnent les courbes ci-dessus (*fig.* 2) pour les bandes d'absorption de quelques sels à la tempé-

Fig. 10.




rature ordinaire. Nous devons nous attendre à ce que, aux basses températures, par suite de la diminution d'amplitude des oscillations, les oscillations atomiques deviennent de plus en plus pures, comme on l'a observé pour les bandes d'absorption du nitrate de didyme et pour d'autres corps analogues (2). La figure 10 montre d'ailleurs que, déjà dans les conditions d'observation, on obtient des maxima d'absorption nettement marqués. Bien que, par la nature même des méthodes de mesure employées, les courbes de la figure 10 ne donnent pas une image fidèle de la variation d'absorption avec la longueur d'onde, le fait que, pour KCl, par exemple, on observe une séparation absolument certaine de deux maxima dont les longueurs d'onde diffèrent seulement de

(1) *Sitzungsber. d. preuss. Akad.*, 1910, n° 26.

(2) Jean Becquerel, *Le Radium*, t. IV, n° 9, 1907, p. 528. — Jean Becquerel et Kamerlingh Onnes, *Communication du Laboratoire de Physique de l'Université de Leiden*, n° 103, 1908.

10 pour 100, montre qu'il ne saurait être question d'une bande unique étalée ou d'un amortissement considérable.

Il ne faut pas oublier, d'ailleurs, qu'au sens des considérations introduites dans le paragraphe 1, on ne saurait logiquement introduire l'hypothèse d'un amortissement qui correspondrait à une dissipation continue de l'énergie des oscillations. Aux basses températures, en effet, les atomes sont en repos absolu ou oscillent avec un seul quantum d'énergie; un nombre extrêmement petit d'atomes possèdent plusieurs quanta. On ne peut donc imaginer une variation continue d'amplitude.

Une certaine variabilité de la fréquence ne pourrait se comprendre que si l'on supposait, dans le chlorure de potassium, par exemple, les différents atomes de potassium inégalement liés à leurs positions d'équilibre par suite de tensions intérieures, de traces d'impuretés, etc. Il est du reste très simple, dans cette hypothèse, en partant des courbes expérimentales de Rubens, d'évaluer l'influence de l'étalement des bandes sur la chaleur spécifique, et l'on se convainc facilement qu'il est impossible d'expliquer ainsi les écarts considérables entre l'expérience et la théorie.

L'examen de la figure 10 conduit encore à faire une remarque présentant un certain intérêt : il est surprenant que les fréquences des éléments purs ne s'éloignent pas en général autant de celles de leurs composés qu'on aurait pu s'y attendre. Ce fait est au fond identique au résultat trouvé par Kopp, que les écarts présentés par des éléments à partir de la loi de Dulong et Petit se retrouvent dans leurs composés. Par exemple, la formule de Lindemann (*voir* plus loin) donne pour les éléments suivants les longueurs d'ondes propres :

| | Na. | K. | Cl. | Br. |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda =$ | 175 | 132 | 141 | 173 $\mu$ |

et conduit à rapporter les maxima de la figure 10 aux éléments indiqués. Cette supposition est confirmée par la position et le déplacement de ces maxima dans les différents sels, et aussi par le fait que les métaux, d'une part, et les métalloïdes, d'autre part, montrent des allures nettement différentes dans les bandes d'absorption qui leur correspondent.

## III. — ÉTABLISSEMENT ET VÉRIFICATION D'UNE NOUVELLE FORMULE.

Puisqu'on peut admettre que la théorie des quanta sous sa forme primitive est, de manière certaine, impuissante à représenter l'allure particulière des chaleurs spécifiques des solides, M. Lindemann et moi avons cherché comment il convient de la modifier. Nous avons trouvé empiriquement que la formule (¹)

$$(5) \qquad C_v = \frac{3}{2} R \left[ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right]$$

satisfait à toutes les conditions; non seulement elle représente complètement la variation des chaleurs spécifiques, mais encore les fréquences que les mesures thermiques obligent à y introduire coïncident avec celles qu'ont données les mesures optiques dans le cas où elles ont pu être faites.

Remarquons de plus que cette formule n'est pas inférieure à la formule primitive d'Einstein en ce sens qu'elle exige aussi l'introduction d'une seule constante $\nu$, et ceci a une grosse importance au point de vue de sa vérification et de son utilité pratique.

Comme cette formule donne la chaleur atomique à volume constant, il est nécessaire, pour une vérification expérimentale précise, d'en déduire la chaleur atomique à pression constante, ce que permet de faire, comme on le sait, le second principe de la Thermodynamique. Si l'on introduit de plus une relation trouvée par Grüneisen (*voir* plus loin) d'après laquelle le coefficient de dilatation est proportionnel à la chaleur atomique, on obtient (²)

$$C_p = C_v + C_p^2 TA,$$

où A est une constante caractéristique de chaque substance qui peut être déduite des mesures de compressibilité et de dilatation faites à une même température.

---

(¹) *Sitzungsber, d. preuss. Akad. d. Wiss.*, 1911, p. 347.

(²) NERNST et LINDEMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, 1911, p. 818.

On a, en vertu du second principe de la Thermodynamique,

$$C_p = C_v\left(1 + T\frac{\alpha^2 V}{KC_v}\right);$$

comme (*voir* plus loin) $\alpha$, le coefficient de dilatation, est proportionnel à $C_p$; comme, d'autre part, le volume V et le coefficient de compressibilité K varient peu avec la température et très sensiblement en fonction linéaire de celle-ci, on peut écrire avec une précision suffisante, puisqu'il s'agit d'un terme de correction,

$$C_p = C_v + C_p^2 TA,$$

où d'ailleurs la quantité A est, pour beaucoup de substances, inversement proportionnelle à la température de fusion.

Étant donnée la manière complète dont la nouvelle formule se vérifie pour l'aluminium, le cuivre, l'argent, le plomb, le mercure, le zinc, l'iode, le diamant, il me semble difficile d'admettre qu'il s'agit uniquement d'une heureuse formule empirique. Je donnerai comme exemple le Tableau relatif à l'argent, parce que ce métal peut facilement s'obtenir particulièrement pur et que les mesures présentent par suite un haut degré de sécurité.

*Argent* $\beta\nu = 221$; $A = 2,5.10^{-3}$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ MESURÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 35,0 | 1,59 | 1,59 | 1,58 | Nernst. |
| 39,1 | 1,92 | 1,92 | 1,90 | » |
| 42,9 | 2,22 | 2,22 | 2,26 | » |
| 45,5 | 2,43 | 2,44 | 2,47 | » |
| 51,4 | 2,81 | 2,82 | 2,81 | » |
| 53,8 | 2,97 | 2,98 | 2,90 | » |
| 77,0 | 4,07 | 4,11 | 4,07 | » |
| 100 | 4,72 | 4,77 | 4,86 | Koref. |
| 200 | 5,60 | 5,77 | 5,78 | » |
| 273 | 5,77 | 6,02 | 6,00 | Koref, Schimpff. |
| 331 | 5,82 | 6,12 | 6,01 | Bartoli, Stracciati et Schimpff. |
| 535 | 5,90 | 6,45 | 6,46 | Magnus. |
| 589 | 5,92 | 6,57 | 6,64 | » |

La concordance est encore plus frappante dans le cas des sels étudiés par Rubens, où l'on peut calculer les chaleurs atomiques à partir des fréquences mesurées optiquement, sans faire intervenir aucune mesure thermique.

Abstraction faite d'une erreur accidentelle probable qui a dû s'introduire dans les mesures de chaleur spécifique du chlorure de potassium à 30°,1 et 33°,7, l'accord est si remarquable qu'on ne peut douter de l'identité complète des fréquences thermiques et optiques.

KCl ; $\beta\nu = 232{,}4$ et $203{,}2$ (Hollnagel, Thèse, Berlin, 1910).

$A = 2{,}0.10^{-5}$.

| T. | $C_v$ calculé. | $C_p$ calculé. | $C_p$ observé. | expérimentateur. |
|---|---|---|---|---|
| 22,8 | 0,61 | 0,61 | 0,58 | Nernst. |
| 26,9 | 0,70 | 0,70 | 0,76 | » |
| 30,1 | 1,23 | 1,23 | 0,98 | » |
| 33,7 | 1,53 | 1,53 | 1,25 | » |
| 39,0 | 1,98 | 1,98 | 1,83 | » |
| 48,3 | 2,66 | 2,66 | 2,85 | » |
| 52,8 | 2,96 | 2,97 | 2,80 | » |
| 57,6 | 3,25 | 3,26 | 3,06 | » |
| 63,2 | 3,57 | 3,59 | 3,36 | » |
| 70 | 3,85 | 3,87 | 3,79 | » |
| 76,6 | 4,10 | 4,13 | 4,11 | » |
| 86,0 | 4,40 | 4,43 | 4,36 | » |
| 137 | 5,26 | 5,33 | 5,25 | Koref. |
| 235 | 5,70 | 5,86 | 5,89 | » |
| 331 | 5,83 | 6,06 | 6,16 | Magnus. |
| 416 | 5,87 | 6,21 | 6,26 | » |
| 550 | 5,91 | 6,36 | 6,54 | » |

Na Cl ; $\beta\nu = 265{,}2$ et $309{,}3$ (Hollnagel) ; $A = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ OBSERVÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 25,0 | 0,32 | 0,32 | 0,29 | Nernst. |
| 25,5 | 0,34 | 0,34 | 0,31 | » |
| 28,0 | 0,48 | 0,48 | 0,40 | » |
| 67,5 | 2,87 | 2,88 | 3,06 | » |
| 69,0 | 2,94 | 2,95 | 3,13 | » |
| 81,4 | 3,47 | 3,49 | 3,54 | » |
| 83,4 | 3,61 | 3,64 | 3,75 | » |
| 138 | 4,82 | 4,90 | 4,87 | Koref. |
| 235 | 5,52 | 5,73 | 5,76 | » |

K Br ; $\beta\nu = 177{,}4$ (*d'après les deux bandes*, Rubens et Hollnagel). $A = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ OBSERVÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 78,7 | 4,67 | 4,70 | 4,74 | Nernst. |
| 82,5 | 4,77 | 4,80 | 4,76 | » |
| 85,4 | 4,82 | 4,85 | 4,82 | » |
| 89,2 | 4,91 | 4,94 | 5,03 | » |
| 137 | 5,47 | 5,56 | 5,42 | Koref. |
| 234 | 5,79 | 6,02 | 6,10 | » |

Dans les trois cas précédents, les bandes qui correspondent aux deux espèces d'ions sont si voisines, qu'on aurait pu introduire partout dans les calculs la valeur moyenne au lieu des fréquences correspondant aux deux maxima; c'est seulement pour les très basses températures que les deux modes de calcul donneraient des résultats différents.

Il en est autrement dans les cas où, comme pour le chlorure de mercure, par exemple, les deux atomes possèdent des fréquences très différentes. Dans le Tableau suivant, le coefficient A qui permet de passer de $C_v$ à $C_p$ a été déduit des chaleurs atomiques mesurées aux températures élevées, parce que les données expé-

rimentales manquaient pour obtenir ce coefficient d'autre manière; dans la colonne $C_p$ calc 1 se trouvent les valeurs auxquelles conduit l'hypothèse $\beta\nu = 209$, et dans la colonne $C_p$ calc 2 on a introduit les deux fréquences $\beta\nu = 93$ et 315, d'après lesquelles l'ion Hg oscille à peu près comme l'atome de plomb et l'ion Cl à peu près comme l'atome de cuivre. Seul, le second procédé donne un résultat satisfaisant. Il faut cependant remarquer que l'analyse thermique des fréquences est bien éloignée d'être aussi précise que les mesures optiques, bien qu'elle nous fournisse approximativement la position des maxima d'absorption.

Hg Cl (*mesuré et calculé d'après* Pollitzer).

| T. | $C_p$ observé. | $C_p$ calcul 1. | DIFFÉRENCE. | $C_p$ calcul 2. | DIFFÉRENCE. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22,9 | 1,56 | 0,69 | + 0,87 | 1,58 | — 0,02 | Pollitzer. |
| 25,7 | 1,74 | 0,94 | + 0,80 | 1,82 | — 0,08 | » |
| 29,0 | 2,18 | 1,23 | + 0,95 | 2,09 | — 0,09 | » |
| 34,5 | 2,53 | 1,73 | + 0,80 | 2,47 | + 0,06 | » |
| 75 | 4,19 | 4,19 | 0 | 4,24 | — 0,05 | » |
| 83 | 4,39 | 4,45 | — 0,06 | 4,45 | — 0,06 | » |
| 86 | 4,46 | 4,53 | — 0,09 | 4,53 | — 0,07 | » |
| 89 | 4,52 | 4,63 | — 0,11 | 4,60 | — 0,08 | » |
| 198 | 5,69 | 5,76 | — 0,07 | 5,71 | — 0,02 | » |
| 326 | 6,12 | 6,15 | — 0,03 | 6,13 | — 0,01 | Regnault. |
| 331 | 6,24 | 6,16 | + 0,08 | 6,13 | + 0,11 | Magnus. |

Pour répondre au désir exprimé par certains membres du Conseil, je donne ici quelques Tableaux numériques complémentaires. Pour les substances de composition chimique complexe ou pour celles qui, comme le quartz, sont certainement polymérisées, les formules employées pour le calcul doivent être considérées seulement comme des formules d'interpolation, et l'on ne doit pas chercher de signification physique immédiate aux fréquences qui y figurent.

Pour certaines substances, il est nécessaire d'introduire plusieurs fréquences; les exemples en sont fournis, pour les corps

simples, par le soufre et le graphite, et pour les composés, par le quartz, le chlorure de plomb, le chlorure d'argent, l'iodure d'argent, la benzine, etc., tous cas dans lesquels on pouvait s'attendre avec plus ou moins de vraisemblance à ce qu'il en soit ainsi.

*Aluminium* $\beta\nu = 405$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ OBSERVÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 32,4 | 0,23 | 0,23 | 0,25 | Nernst. |
| 35,1 | 0,31 | 0,31 | 0,33 | » |
| 83,0 | 2,42 | 2,43 | 2,41 | » |
| 86,0 | 2,52 | 2,53 | 2,52 | » |
| 88,3 | 2,61 | 2,62 | 2,62 | » |
| 137 | 3,99 | 4,05 | 3,97 | Koref. |
| 235 | 5,15 | 5,30 | 5,32 | Koref, Schimpff. |
| 331 | 5,52 | 5,76 | 5,82 | Magnus, Schimpff. |
| 433 | 5,70 | 6,06 | 6,10 | Magnus. |
| 555 | 5,80 | 6,30 | 6,48 | » |

*Cuivre* $\beta\nu = 321$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ OBSERVÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 23,5 | 0,15 | 0,15 | 0,22 | Nernst. |
| 27,7 | 0,31 | 0,31 | 0,32 | » |
| 33,4 | 0,59 | 0,59 | 0,54 | » |
| 87,0 | 3,35 | 3,37 | 3,33 | » |
| 88,0 | 3,37 | 3,39 | 3,38 | » |
| 137 | 4,60 | 4,65 | 4,57 | Koref. |
| 234 | 5,42 | 5,52 | 5,59 | Koref, Schimpff. |
| 290 | 5,60 | 5,75 | 5,79 | Gaede. |
| 323 | 5,66 | 5,81 | 5,90 | Bartoli et Stracciati, Schimpff. |
| 450 | 5,81 | 6,03 | 6,096 | Magnus. |

*Plomb* $\beta\nu = 95$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ OBSERVÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 23,0 | 2,95 | 2,96 | 2,96 | Nernst. |
| 28,3 | 3,63 | 3,64 | 3,92 | » |
| 36,8 | 4,35 | 4,37 | 4,40 | » |
| 38,1 | 4,43 | 4,45 | 4,45 | » |
| 85,5 | 5,60 | 5,68 | 5,65 | » |
| 90,2 | 5,62 | 5,70 | 5,71 | » |
| 200 | 5,90 | 6,12 | 6,13 | Koref. |
| 273 | 5,92 | 6,24 | 6,31 | Koref, Gaede. |
| 290 | 5,92 | 6,26 | 6,33 | Gaede. |
| 332 | 5,93 | 6,31 | 6,41 | Magnus, Schimpff. |
| 409 | 5,94 | 6,40 | 6,61 | Magnus. |

*Iode.*

$\beta\nu = 98$; $\alpha = 10.10^{-5}$.

| T. | $C_p$ OBSERVÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 28,3 | 3,78 | 3,57 | Nernst. |
| 33,5 | 3,97 | 4,03 | » |
| 36,5 | 4,17 | 4,27 | » |
| 77,0 | 5,38 | 5,56 | » |
| 186 | 5,92 | 6,12 | Koref. |
| 235 | 6,36 | 6,26 | » |
| 298 | 6,64 | 6,44 | » |

*Graphite.*

$$C_v \text{ at.} = \frac{1}{10} F(350) + \frac{9}{10} F(1850) \ (^1).$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 28,7 | 0,06 | 0,03 | Nernst. |
| 38,1 | 0,07 | 0,07 | » |
| 44,1 | 0,10 | 0,10 | » |
| 58,8 | 0,14 | 0,17 | » |
| 85,0 | 0,305 | 0,30 | » |
| 137 | 0,688 | 0,59 | Koref. |
| 232 | 1,496 | 1,42 | » |
| 284 | 1,92 | 1,91 | Weber. |
| 334 | 2,39 | 2,35 | » |
| 412 | 3,04 | 2,98 | » |
| 622 | 4,00 | 4,17 | » |
| 1095 | 5,45 | 5,25 | » |
| 1250 | 5,60 | 5,40 | » |

*Soufre rhombique.*

$$C_v \text{ at.} = \frac{1}{4} F(74) + \frac{3}{4} F(510).$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 22,7 | 0,96 | 0,94 | Nernst. |
| 25,9 | 0,99 | 1,03 | » |
| 27,5 | 1,04 | 1,08 | » |
| 28,3 | 1,08 | 1,10 | » |
| 29,9 | 1,14 | 1,14 | » |
| 57,0 | 2,06 | 1,92 | » |
| 69,0 | 2,29 | 2,26 | » |
| 83 | 2,70 | 2,69 | » |
| 93 | 2,93 | 2,95 | » |
| 138 | 3,63 | 3,88 | Koref. |
| 198 | 4,72 | 4,75 | » |
| 235 | 4,93 | 5,04 | » |
| 297 | 5,47 | 5,25 | » |

(1) F désigne la fonction de $\beta\nu$ qui est déterminée par la formule (5).

*Iodure d'argent.*

$$C_v \text{ mol.} = F(70) + F(220) + 20.10^{-5} T^{\frac{3}{2}}.$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 29,9 | 5,85 | 5,88 | Nernst. |
| 75,5 | 9,70 | 9,87 | » |
| 79,8 | 10,17 | 11,10 | » |
| 137 | 11,38 | 11,41 | Koref. |
| 187 | 12,20 | 11,98 | Dewar. |
| 234 | 12,32 | 12,35 | Koref. |
| 330 | 13,82 (1) | 12,97 | Magnus. |

(1) Voisinage du point de transformation, d'où la montée rapide. C'est en outre un fait général qu'à de hautes températures, l'approche du point de fusion s'annonce par une élévation rapidement croissante de la chaleur spécifique, fait dont notre formule ne rend pas compte.

*Chlorure d'argent.*

$$C_v \text{ mol.} = F(110) + F(250) + 22.10^{-5} T^{\frac{3}{2}}.$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 23,5 | 2,98 | 3,00 | Nernst. |
| 26,4 | 3,44 | 3,55 | » |
| 32,8 | 4,79 | 4,77 | » |
| 45,6 | 7,25 | 6,63 | » |
| 87,0 | 9,74 | 9,77 | » |
| 116 | 10,34 | 10,74 | Eucken. |
| 207,5 | 11,81 | 12,24 | » |
| 330 | 13,01 | 13,02 | Magnus. |
| 405 | 13,60 | 13,55 | » |
| 430 | 13,72 | 13,75 | » |

*Chlorure de plomb.*

$$C_v \text{ mol.} = F(85) + 2F(270) + 18.10^{-3} T^{\frac{3}{2}}.$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 15,6 | 2,16 | 2,13 | Nernst. |
| 19,8 | 3,08 | 3,19 | » |
| 24,0 | 3,51 | 4,18 | » |
| 27,0 | 4,88 | 4,89 | » |
| 54,9 | 10,46 | 10,12 | » |
| 61,5 | 11,73 | 11,00 | » |
| 84,4 | 13,37 | 13,36 | » |
| 87,7 | 13,55 | 13,61 | » |
| 106,5 | 14,90 | 14,77 | Eucken. |
| 205,5 | 17,41 | 17,36 | » |
| 330 | 18,52 | 18,53 | Magnus. |
| 405 | 18,97 | 19,05 | » |
| 430 | 19,26 | 19,22 | » |

*Quartz cristallisé.*

$$C_v \text{ mol.} = \frac{1}{3} F(186) + \frac{8}{9} F(370) + \frac{16}{9} F(1450).$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 25,8 | 0,42 | 0,42 | Nernst. |
| 28,75 | 0,52 | 0,51 | » |
| 32,2 | 0,53 | 0,61 | » |
| 36,1 | 0,79 | 0,80 | » |
| 84,3 | 3,03 | 2,87 | » |
| 89,0 | 3,25 | 3,09 | » |
| 92,6 | 3,39 | 3,29 | Nernst. |
| 138 | 5,29 | 5,23 | Koref. |
| 233 | 8,82 | 8,80 | » |
| 331 | 11,38 | 11,43 | Magnus. |
| 416 | 13,12 | 12,97 | » |
| 556 | 15,03 | 14,69 | » |

*Quarts* (état de verre).

$$C_v \text{ mol.} = \frac{1}{3} F(160) + \frac{8}{9} F(550) + \frac{16}{9} F(1500).$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 26,25 | 0,64 | 0,58 | Nernst. |
| 29,4 | 0,64 | 0,70 | » |
| 35,2 | 0,84 | 0,94 | » |
| 42,6 | 1,33 | 1,21 | » |
| 84,0 | 3,14 | 3,04 | » |
| 138 | 5,32 | 5,28 | Koref. |
| 233 | 8,88 | 8,72 | » |
| 331 | 11,31 | 11,36 | Magnus. |
| 416 | 12,80 | 12,90 | » |
| 556 | 14,39 | 14,54 | » |

*Benzine cristallisée.*

$$C_v \text{ at.} = \frac{1}{12} C_v \text{ mol.} = \frac{1}{6} F(155) + \frac{5}{6} F(1640).$$

| T. | $C_v$ OBSERVÉ. | $C_v$ CALCULÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|
| 24,4 | 0,22 | 0,26 | Nernst. |
| 27,8 | 0,35 | 0,33 | » |
| 31,1 | 0,39 | 0,39 | » |
| 34,3 | 0,45 | 0,44 | » |
| 36,1 | 0,52 | 0,47 | » |
| 40,85 | 0,58 | 0,54 | » |
| 46,75 | 0,61 | 0,61 | » |
| 53,45 | 0,69 | 0,68 | » |
| 80,7 | 0,95 | 0,84 | » |
| 197,7 | 1,68 | 1,70 | » |
| 209 | 1,73 | 1,71 | » |
| 263 | 2,29 | 2,33 | Bogojawlensky (1). |

(1) G. TAMMANN, *Kristallisieren und Schmelzen*. p. 45.

Comme dernier exemple, donnons celui du diamant :

*Diamant* $\beta\nu = 1940$.

| T. | $C_v$ CALCULÉ. | $C_p$ CALCULÉ. | $C_p$ OBSERVÉ. | EXPÉRIMENTATEUR. |
|---|---|---|---|---|
| 30 | 0,000 | 0,000 | 0,00 | Nernst. |
| 42 | 0,000 | 0,000 | 0,00 | » |
| 88 | 0,006 | 0,006 | 0,03 | » |
| 92 | 0,009 | 0,009 | 0,03 | » |
| 205 | 0,62 | 0,62 | 0,62 | » |
| 209 | 0,65 | 0,65 | 0,66 | » |
| 220 | 0,74 | 0,74 | 0,72 | » |
| 222 | 0,78 | 0,78 | 0,76 | Weber. |
| 232 | 0,87 | 0,87 | 0,86 | Koref. |
| 243 | 0,97 | 0,97 | 0,95 | Dewar. |
| 262 | 1,16 | 1,16 | 1,14 | Weber. |
| 284 | 1,37 | 1,37 | 1,35 | » |
| 306 | 1,59 | 1,59 | 1,58 | » |
| 331 | 1,82 | 1,83 | 1,84 | » |
| 358 | 2,07 | 2,08 | 2,12 | » |
| 413 | 2,53 | 2,55 | 2,66 | » |
| 1169 | 5,19 | 5,41 | 5,45 | » |

L'exemple du diamant est intéressant non seulement à cause de l'accord remarquable entre notre formule et l'expérience dans un très grand intervalle de température, mais aussi parce qu'on y constate que, longtemps avant d'atteindre le zéro absolu, la chaleur spécifique et, par conséquent aussi, le contenu d'énergie thermique sont devenus tout à fait négligeables; en d'autres termes, la notion de température disparaît pratiquement pour le diamant au-dessous de 40° absolus.

On peut tirer encore de ce qui précède une conclusion remarquable. Il n'apparaît nulle part aucune différence caractéristique entre les capacités calorifiques des substances métalliques et non métalliques. D'ailleurs, un examen attentif des données expérimentales anciennes aurait déjà permis d'éviter toute erreur à ce sujet. C'est un échec pour la théorie électronique des métaux, telle qu'on l'a développée jusqu'ici, au moins dans la mesure où elle se trouve en contradiction avec ces faits d'expérience. Autrement dit, on doit, ou bien renoncer à traiter les électrons libres

comme des molécules gazeuses, ou bien considérer leur nombre comme très petit par rapport à celui des molécules du métal.

## IV. — SIGNIFICATION DE LA NOUVELLE FORMULE.

J'ai déjà montré qu'il paraît inutile, dans l'état actuel de nos connaissances, de chercher à interpréter la nouvelle formule en supposant qu'il s'agit de vibrations amorties ou de fréquences mal définies. Du point de vue de la théorie de Planck-Einstein, on aboutit à notre formule en supposant que la moitié des atomes sont deux fois plus rigidement liés que l'autre moitié. Cette hypothèse semble peu acceptable, et son invraisemblance est encore augmentée si l'on réfléchit qu'elle obligerait à admettre, dans le cas du chlorure de potassium, par exemple, pour rester d'accord avec les mesures de Rubens et Hollnagel, que la moitié des atomes de chlore et de potassium, ceux qui vibrent deux fois plus lentement que les autres, ne sont pas chargés puisque aucun phénomène optique ne correspond à ces périodes doubles.

On peut trouver aisément une autre explication. La capacité calorifique se présente, par intégration de la formule (5), sous la forme

$$W = \frac{3}{2} R \left( \frac{3\nu}{e^{\frac{3\nu}{T}} - 1} - \frac{\frac{3\nu}{2}}{e^{\frac{3\nu}{2T}} - 1} \right) \tag{6}$$

et se compose de deux parties qui deviennent égales aux températures élevées. L'ancienne théorie suppose que l'énergie thermique des solides est par moitié cinétique et par moitié potentielle. Dans ces conditions, l'hypothèse s'introduit d'elle-même qu'aux basses températures les deux formes d'énergie ne sont plus présentes en quantités égales et correspondent aux deux termes des équations (5) et (6). Aux températures élevées, les deux termes deviennent égaux, d'accord avec le fait que, pour ces températures, la théorie des quanta ne se distingue plus de l'ancienne théorie.

De plus, il résulterait de cette conception que la nouvelle formule n'obligerait à introduire aucun changement dans la loi du rayon-

nement de Planck, puisque le rayonnement ne peut être émis que par des particules électrisées en mouvement et que la partie potentielle de l'énergie n'apporte à ce point de vue aucune contribution.

Cependant il reste beaucoup de difficultés quand on veut formuler de manière précise l'hypothèse précédente ou seulement la rendre vraisemblable. Il faudrait supposer que la loi de répartition de Maxwell doit s'appliquer de manière indépendante aux énergies potentielle et cinétique. On aurait ainsi, pour aboutir aux équations (5) et (6), à reprendre pour chacune de ces deux formes d'énergie les considérations développées au paragraphe 1. On trouverait ainsi, pour l'énergie potentielle, la quantité

$$W_1 = \frac{3}{2} R \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1}$$

et pour l'énergie cinétique

$$W_1 = \frac{3}{2} R \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1};$$

par addition on obtient la formule (6) et une différentiation donne ensuite la formule (5). Dans ces conditions, on devrait admettre qu'aux très basses températures les atomes d'un corps solide n'ont aucun mouvement d'oscillation mais subissent simplement une déviation à partir de leur position d'équilibre. L'énergie nécessaire à ces déviations serait échangée par demi-quanta. L'introduction des oscillations circulaires rend cette conception relativement plausible puisque les énergies cinétique et potentielle y interviennent séparément. C'est seulement aux températures élevées que l'énergie cinétique commencerait d'être échangée de manière notable et par quanta entiers. A des températures plus élevées encore, pour lesquelles chaque atome posséderait en général plusieurs quanta d'énergie cinétique et potentielle, l'état du système correspondrait aux résultats de la mécanique statistique ordinaire, c'est-à-dire que les énergies potentielle et cinétique deviendraient égales et que la loi de Dulong et Petit se trouverait satisfaite. La plus grande difficulté que rencontre actuellement cette conception s'introduit de manière particulièrement nette

lorsqu'on cherche à se représenter le mécanisme de la conductibilité thermique dans les corps solides. Si l'on admet, comme nous l'avons déjà fait, que le transfert d'énergie d'un atome à l'autre s'effectue par rayonnement, la conductibilité thermique aux très basses températures doit devenir très petite en raison de l'énorme diminution de l'intensité du rayonnement.

L'expérience donne exactement le contraire comme l'a trouvé Eucken (1) qui pour le diamant, aux températures pour lesquelles la chaleur spécifique est déjà devenue négligeable, a observé une conductibilité thermique comparable à celle du cuivre.

Comment peut-on se représenter qu'un transfert d'énergie d'un atome à l'autre se produise avec une si extraordinaire facilité dans des conditions de température pour lesquelles aucun choc ne peut se produire à cause de la très faible amplitude des oscillations autour de la position d'équilibre? Naturellement la difficulté est encore augmentée si l'on suppose qu'aux très basses températures les atomes n'oscillent pour ainsi dire pas et possèdent seulement de l'énergie potentielle.

Tant que nous ne posséderons pas une théorie de la conductibilité calorifique applicable à ce cas nous ne pourrons pas nous représenter comment s'établit la loi de répartition de Maxwell, même en laissant de côté la modification exigée par la théorie des quanta. Je pense que le point essentiel dans la compréhension de ce phénomène et en même temps de la théorie des quanta est d'obtenir une représentation précise des actions mutuelles entre les atomes d'un corps solide. D'ailleurs la même représentation doit être valable pour les liaisons entre les atomes d'une même molécule dans les gaz ou dans les liquides. Tant que nous serons complètement ignorants sur ce point il semble inutile de pousser plus loin la discussion actuelle. Nous considérerons donc les formules (5) et (6), qui sont complètement justifiées au point de vue expérimental, uniquement comme empiriques. Du reste il en est de même au fond pour la théorie des quanta sous sa forme primitive et il n'est pas plus clair de dire, avec Planck et Einstein, que l'énergie est échangée par quanta où les énergies cinétique et potentielle se

(1) *Ann. der Physik*, 4e série, t. XXXIV, p. 185 (et dans un travail ultérieur qui paraîtra prochainement).

trouvent toujours en quantités égales, que de dire comme nous le faisons, que l'énergie est absorbée de telle manière que les atomes s'écartent d'abord simplement de leur position d'équilibre et décrivent ensuite des circonférences autour de cette position avec des quanta qui, dans le second cas, sont doubles de ce qu'ils étaient dans le premier. Étant donnée la grande importance de cette question nous allons, encore une fois, résumer rapidement la manière dont elle se pose.

Si l'on suppose que les atomes liés à une position d'équilibre, soit dans les solides, soit dans les gaz, échangent de l'énergie cinétique par quanta

$$\varepsilon = h\nu$$

et de l'énergie potentielle, c'est-à-dire du travail effectué contre les forces qui tendent à ramener l'atome dans sa position d'équilibre, par quanta moitié moindres; et si l'on applique les principes de la mécanique statistique en tenant compte de l'hypothèse des quanta ainsi définis on obtient, pour la capacité calorifique par atome-gramme,

$$W = \frac{3}{2} R \left( \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2}} - 1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2}} - 1} \right).$$

Cette formule donne, ce que n'a fait jusqu'ici aucune autre, en même temps :

1° La possibilité d'une déduction simple de la formule du rayonnement de Planck;

2° Une concordance remarquable avec la variation expérimentale de la chaleur atomique des corps simples et composés;

3° La possibilité de calculer *a priori* les chaleurs spécifiques des solides et des gaz (1) quand on connaît, par des mesures optiques, les fréquences d'oscillation; il faut admettre naturellement que les particules oscillantes sont toutes électrisées, par exemple dans les sels;

4° La concordance avec la variation expérimentale de la dilatation thermique des corps solides.

---

(1) BJERRUM, *Zeitschr. f. Elektroch.*, t. XVII, 1911, p. 731.

Si nous voulons obtenir une représentation de cette formule nous pouvons introduire la conception suivante :

Les atomes, qui sont liés dans les corps solides à une position d'équilibre déterminée, ne peuvent s'éloigner de celle-ci qu'en utilisant un nombre entier de quanta déterminés d'énergie. Ils exercent entre eux des actions telles que, si aux très basses températures nous écartons de leurs positions d'équilibre un certain nombre d'atomes, en fournissant au solide un grand nombre de quanta, il s'établit spontanément et très vite un équilibre, déterminé par la loi de Maxwell, dans lequel les déplacements se distribuent entre les différents atomes suivant la loi des probabilités. Il vient ensuite s'ajouter l'énergie cinétique du mouvement thermique, appréciable seulement à des températures plus élevées, et que les atomes absorbent par quanta doubles des précédents. Cette énergie cinétique détermine l'émission et l'absorption de rayonnements, qui naturellement en vertu des lois ordinaires de l'électrodynamique se produisent seulement s'il s'agit d'atomes électrisés. Il est vraisemblable que, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, les énergies potentielle et cinétique se trouvent en équilibre mutuel. Il est probable également que des lois analogues s'appliquent aux électrons dont les conceptions nouvelles font admettre la présence dans les atomes. Il est probable et même certain que cette conception est seulement provisoire; cependant, autant que je puis voir, elle est la seule qui conduise aux lois établies expérimentalement.

Les atomes liés les uns aux autres dans les molécules d'un gaz doivent évidemment se comporter de la même manière que les atomes liés à une position d'équilibre dans un corps solide, il s'ajoute seulement, dans le calcul de la capacité calorifique des gaz, les énergies cinétiques de translation et de rotation : la théorie des quanta peut s'appliquer à cette dernière. Il est en effet remarquable que l'hydrogène, dont les molécules possèdent la plus grande vitesse de rotation, possède déjà à la température ordinaire une chaleur spécifique sensiblement plus faible qu'il n'est prévu par la théorie de Boltzmann. Sans entrer dans plus de détails, je renverrai seulement au Mémoire déjà cité de Bjerrum et je donnerai un Tableau des chaleurs moléculaires d'un certain nombre de gaz d'après des mesures faites principalement par mes élèves et moi :

| GAZ. | VALEUR pour des molécules rigides. | CHALEUR SPÉCIFIQUE A VOLUME CONSTANT. Degrés Celsius. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0°. | 100°. | 300°. | 500°. | 1200°. | 2000°. |
| A..... | 2,978 | 2,98 | 2,98 | 2,98 | 2,98 | 2,98 | 2,98 |
| $H^2$..... | 4,963 | 4,75 | 4,78 | 5,02 | 5,20 | 5,8 | 6,5 |
| $N^2$, $O^2$..... | | | | | | | |
| HCl..... | 4,963 | 4,90 | 4,93 | 5,17 | 5,35 | 6,0 | 6,7 |
| CO..... | | | | | | | |
| $Cl^2$..... | 4,963 | 5,85 | 5,88 | 6,12 | 6,30 | 7,0 | » |
| $H^2O$..... | 5,955 | 5,93 | 5,97 | 6,45 | 6,95 | 8,62 | 13,1 |
| $CO^2$, $SO^2$... | 5,955 | 6,80 | 7,43 | 8,53 | 9,43 | 11,0 | 11,5 |
| $NH^3$..... | 5,955 | 6,62 | 6,82 | 7,41 | 8,52 | » | » |
| $(C^2H^3)^2O$.. | 5,955 | ca,32 | 32,6 | 41,6 | » | » | » |

Certaines conséquences auxquelles conduit la théorie des quanta pour les chaleurs spécifiques des gaz se trouvent développées dans *Zeitsch. f. Elektrochemie*, t. XVII, 1911, p. 275.

## V. — PRÉVISION THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DES CORPS SOLIDES.

Tous les procédés qui permettent de prévoir les fréquences des corps solides fournissent naturellement des relations entre les données expérimentales utilisées pour cette prévision et les propriétés optiques d'une part, les propriétés calorifiques d'autre part. Il en résulte que de la mesure optique des fréquences et de la connaissance du poids atomique on peut déduire non seulement la capacité calorifique mais encore d'autres propriétés thermiques ou élastiques. Je n'insisterai pas ici sur la relation entre la fréquence propre et la compressibilité dont Madelung, Sutherland et Einstein se sont occupés. Une formule établie par Lindemann (1) se trouve particulièrement bien vérifiée. Elle a pour point de départ l'hypothèse que le point de fusion est atteint lorsque l'amplitude des oscillations des atomes devient sensiblement égale à leur distance.

(1) *Physik. Zeitschr.*, t. XI, 1910, p. 609.

Soit $r_0$ le rayon du cercle d'oscillation à la température de fusion $T_s$ et de plus d'après ce qui précède

$$u = 2\pi r_0 \nu$$

la vitesse de l'atome; il en résulte pour l'énergie moyenne de l'atome

$$mu^2 = 4\pi^2 m r_0^2 \nu^2;$$

d'autre part, la formule (3) donne pour cette même grandeur

$$mu^2 = \frac{3R}{N_0} \frac{\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

Admettons qu'à la température de fusion la loi de Dulong et Petit soit assez exactement vérifiée pour que $\frac{\beta\nu}{T}$ puisse être considéré comme petit par rapport à l'unité : la formule précédente prend la forme plus simple

$$mu^2 = \frac{3R}{N_0} T_s,$$

et par suite

$$4\pi^2 m r_0^2 \nu^2 = \frac{3R}{N_0} T_s,$$

par conséquent $\nu$ doit varier proportionnellement à

$$\sqrt{\frac{T_s}{m r_0^2}}.$$

Si nous admettons enfin que le volume atomique V des corps solides est proportionnel au cube de la distance moyenne $r_0$ des atomes, $\nu$ se montre finalemement proportionnel à

$$\sqrt{\frac{T_s}{m V^{\frac{2}{3}}}}.$$

Le Tableau suivant donne la comparaison des fréquences calculées par la formule de Lindemann

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{m V^{\frac{2}{3}}}}$$

avec les fréquences déduites de la formule (5) :

| | $m$. | $T_s$. | V. | $\nu$ CALCULÉ. | $\nu$ OBSERVÉ. |
|---|---|---|---|---|---|
| Al..... | 23,1 | 930 | 10,0 | $7{,}6.10^{12}$ | $8{,}3.10^{12}$ |
| Cu..... | 63.6 | 1357 | 7,1 | 6,8 | 6,6 |
| Zn..... | 65,4 | 692 | 9,2 | 4,4 | 4,8 |
| Ag..... | 107,9 | 1234 | 10,3 | 4,4 | 4,5 |
| Pb..... | 206,9 | 600 | 18,3 | 1,8 | 1,9 |
| Diamant..... | 12,0 | 3600? | 3,4 | 32,5 | 40 |
| I..... | 127 | 386 | 25,7 | 1,7 | 2,0 |
| NaCl..... | 29,2 | 1083 | 13,5 | 7,2 | 5,9 |
| KCl..... | 37,2 | 1051 | 18,9 | 5,6 | 4,5 |

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer qu'on peut tirer de là, sans intervention d'aucune mesure optique, une vérification de l'hypothèse des quanta uniquement basée sur des mesures de chaleurs spécifiques, de poids atomiques, de volumes atomiques et de températures de fusion.

Il n'est pas douteux que les méthodes optiques de détermination des fréquences soient de beaucoup les plus précises et qu'il soit très désirable de les perfectionner encore et de les appliquer au plus grand nombre de cas possibles. Cependant ces méthodes ne peuvent s'appliquer lorsque nous avons à faire, comme dans le cas du diamant par exemple, à des atomes non électrisés.

## VI. — SUR UNE LOI GÉNÉRALE RELATIVE AUX PROPRIÉTÉS DES CORPS SOLIDES AUX BASSES TEMPÉRATURES.

Il résulte, sans aucune espèce de doute, des mesures de chaleurs spécifiques citées plus haut, que, conformément aux résultats de la théorie des quanta, il y a pour tout corps solide, au voisinage du zéro absolu, un domaine de température dans lequel la notion même de température disparaît pratiquement. Dans ce domaine toutes les propriétés, le volume par exemple, doivent devenir indépendantes de la température. On doit donc avoir

$$\lim \frac{\partial V}{\partial T} = 0 \qquad \text{pour} \qquad T = 0;$$

la théorie des quanta exigerait même

$$\lim \frac{\partial^n V}{\partial T^n} = 0 \qquad \text{pour} \qquad T = 0,$$

quelle que soit la valeur de $n$. En fait cette dernière condition peut à peine être considérée comme remplie.

Nous pouvons aller encore plus loin et appliquer au corps solide des considérations analogues à celles qui sont vérifiées d'une manière si générale pour les solutions étendues.

Les changements de toutes les propriétés d'une solution étendue par addition d'une petite quantité de la substance dissoute peuvent être considérés comme proportionnels aux changements de concentration. Il existe un domaine de température dans lequel les atomes d'un corps solide sont presque tous en repos absolu. Un petit nombre seulement d'atomes possède un quantum d'énergie et le nombre de ceux qui ont reçu plusieurs quanta est complètement négligeable. Nous pouvons donc considérer, au moins sous certains rapports, un corps solide comme une solution très étendue d'atomes pourvus d'un quantum, dans les atomes beaucoup plus nombreux qui restent en repos et la concentration de cette solution est proportionnelle au contenu d'énergie. Il est évidemment indifférent à ce point de vue que les quanta d'énergie passent d'un atome à un autre. On se trouve déjà dans ce domaine de température, avec une approximation très suffisante, quand le corps est refroidi jusqu'à la température

$$\frac{\beta\nu}{6},$$

c'est-à-dire dans des conditions faciles en général à réaliser expérimentalement.

*Dilatation thermique.* — On déduit immédiatement de ce qui précède qu'on peut poser aux basses températures

$$V = V_0 + \alpha E.$$

Le coefficient de dilatation devient

$$\frac{dV}{dT} = \alpha \frac{dE}{dT} = \alpha C_v$$

et se montre proportionnel, aux basses températures, à la chaleur

spécifique. Ce résultat se prolonge, comme l'a montré Grüneisen (1), aux températures plus élevées, sous la forme

$$\frac{dV}{dT} = \alpha C_p$$

(aux basses températures $C_v$ et $C_p$ se confondent pratiquement).

La relation précédente peut s'établir par voie thermodynamique, d'après Grüneisen, de la manière suivante :

Écrivons, sous la forme de Planck, le théorème introduit par moi

$$S = \int_0^T \frac{1}{T} C_p \, dT,$$

et posons, d'après les résultats antérieurs (2),

$$C_p = F\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

il vient

$$\frac{\partial C_p}{\partial T} = -F'\left(\frac{\nu}{T}\right)\frac{\nu}{T^2}, \qquad \frac{\partial C_p}{\partial p} = F'\left(\frac{\nu}{T}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial \nu}{\partial p},$$

et par suite

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial p} = -\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial C_p}{\partial p}\,dT = \int_0^T \frac{1}{\nu}\frac{\partial \nu}{\partial p}\frac{\partial C_p}{\partial T}\,dT.$$

En supposant $\nu$ et $\frac{\partial \nu}{\partial p}$ indépendants de la température on obtient

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dp} C_p = \alpha C_p.$$

Ce résultat, qui suppose d'ailleurs l'égalité de toutes les fréquences dans le solide, est vérifié par l'expérience de manière remarquable. En particulier M. Charles Lindemann (3) a montré tout récemment, en descendant jusqu'à la température de l'hydrogène liquide, que non seulement la dilatation est très faible aux basses températures mais qu'elle est assez exactement proportion-

(1) *Verhandl. d. deutschen physik. Ges.*; t. XIII, 1911, p. 426.

(2) Cela n'est évidemment vrai rigoureusement que pour $C_v$, mais on peut au moins l'admettre avec une grande approximation pour $C_p$.

(3) *Physik. Zeitschr.*, t. XII, p. 1911, p. 1197.

nelle à la chaleur atomique. Il intervient donc, pour représenter la dilatation, non pas la formule primitive d'Einstein, mais la modification proposée par M. Lindemann et moi. Bien que ce résultat puisse être prévu par la Thermodynamique, il n'en constitue pas moins une importante vérification expérimentale.

*Compressibilité.* — La compressibilité doit aussi, aux très basses températures, devenir constante; ceci a été récemment vérifié de manière complète par M. Grüneisen (1).

*Les fonctions thermodynamiques.* — Écrivons la deuxième loi de la Thermodynamique sous la forme connue

$$A - U = T\frac{dA}{dT}.$$

Il est clair pour la fonction U qu'elle doit, aux basses températures, devenir indépendante de la température. Il en doit être ainsi également pour la fonction A parce que les échanges infiniment faibles d'énergie que montre l'expérience ne peuvent correspondre qu'à des modifications infiniment petites de l'énergie libre. Il en résulte

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \qquad \text{pour} \qquad T = 0.$$

Ceci n'est autre chose que le théorème énoncé par moi il y a déjà six ans, et qui apparaît ici comme un cas particulier d'une loi plus générale dérivant de la théorie des quanta (2).

Nous arrivons maintenant à une série de propriétés pour lesquelles nous ne pouvons pas obtenir une représentation aussi concrète que dans les cas précédents tout en aboutissant, sous certaines réserves, à des conclusions d'une grande vraisemblance.

*Conductibilité calorifique.* — Pour le moment, comme on l'a vu, toute théorie précise nous manque à ce sujet. Contre toute attente, on peut bien le dire, les recherches d'Eucken (3) ont

(1) *Voir* le Mémoire cité.

(2) *Comparer* aussi aux considérations publiées par F. Jüttner, *Zeitschr. f. Elektroch.*, t. XVII, 1911, p. 139, et par Sackur, *Ann. d. Physik*, 4e série, t. XXXIV, 1911, p. 445.

(3) *Verhandl. d. deutsch. physik. Gesellschaft*, 1911, p. 829.

montré que la conductibilité calorifique des isolants devient extraordinairement grande aux basses températures. Pour le diamant, conformément à la loi indiquée plus haut, on atteint un domaine de température dans lequel la conductibilité thermique demeure constante.

*Conductibilité électrique.* — En opposition avec la théorie électronique primitive, mais d'accord avec la théorie des quanta, Kamerlingh Onnes a trouvé, aux très basses températures, un domaine dans lequel la résistance du platine ne varie plus. Cet auteur et moi-même avons trouvé simultanément que la température à laquelle la courbe de résistance s'incurve pour devenir parallèle à l'axe des températures est d'autant plus élevée que la fréquence du métal est plus haute. J'ai pu observer pour l'aluminium (1), dont la fréquence propre est beaucoup plus élevée que celle du platine, que la résistance est déjà constante à la température de l'hydrogène bouillant. Le plomb, dont la fréquence est très basse, a une résistance encore rapidement variable à la température de l'hydrogène liquide. Nous pouvons donc déduire la fréquence des oscillations atomiques d'un métal de l'examen des variations de sa résistance aux basses températures. Il y a là une connexion évidente avec la théorie des quanta, mais dont le caractère est pour le moment tout à fait empirique. Dans une certaine mesure M. Lindemann (2) a pu interpréter cette connexion en admettant que la résistance d'un métal est déterminée par le nombre des atomes en oscillation circulaire.

Nous pouvons résumer de la manière suivante les relations qui viennent d'être signalées :

Le coefficient de température de la résistance électrique des métaux a une variation analogue, mais avec des différences, à celle de la chaleur spécifique. Dans le domaine de température pour lequel la chaleur atomique est constante et égale à 6, la résistance varie sensiblement comme la température absolue.

*Force thermo-électrique et effet Peltier.* — On doit s'attendre aussi à ce que la différence de potentiel entre deux métaux cesse

(1) *Physik. Zeitschrift*, t. XII, 1911, p. 976.
(2) *Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss.*, 1911, p. 329.

de varier avec la température quand on s'approche suffisamment du zéro absolu. Dans ces conditions, l'effet Peltier, comme la force électromotrice des couples thermo-électriques, doit s'annuler. Nous ne possédons pas encore des données certaines pour la vérification de cette conséquence; il y a cependant une tendance indiscutable de la force thermo-électrique à diminuer aux basses températures (1).

*Tension de vapeur.* — La question des tensions de vapeur des solides est une des plus importantes mais aussi des plus difficiles à traiter au point de vue théorique. Une théorie moléculaire de cette propriété contiendrait aussi l'interprétation des phénomènes chimiques. J'ai pu montrer, il y a six ans, par application de mon théorème thermodynamique aux équilibres chimiques, que les *constantes chimiques* qui, jointes aux chaleurs de réaction, permettent de calculer les conditions d'équilibre des systèmes renfermant une phase gazeuse, peuvent se déduire le plus simplement de la connaissance des tensions de vapeur.

On peut essayer d'introduire l'hypothèse suivante : la concentration $c$ de la vapeur sera supposée proportionnelle au nombre des atomes qui possèdent un quantum d'énergie. Les atomes qui restent en repos ne peuvent évidemment apporter aucune contribution à la tension de vapeur et notre hypothèse, qui constitue une application de la loi de partage, apparaît ainsi comme la plus vraisemblable. Il en résulte, pour les très basses températures,

$$c = \mathrm{C}\, e^{-\frac{\beta\nu}{\mathrm{T}}},$$

où C est un coefficient de proportionnalité. En introduisant la relation

$$p = c\mathrm{RT},$$

il vient

$$\log p = -\frac{\beta\nu}{\mathrm{T}} + \log \mathrm{T} + \mathrm{C}_0.$$

On sait que la seconde loi de la Thermodynamique donne pour

(1) A. Bernouilli a essayé de donner, des phénomènes ci-dessus, une théorie particulière basée sur la théorie des quanta (*Zeitschr. f. Electroch.*, t. XVII, 1911, p. 689).

la tension de vapeur d'une substance monoatomique, quand on suppose négligeable la chaleur spécifique de la substance condensée :

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \log T + C_0.$$

Il est remarquable que les deux formules ont, au moins, des formes analogues. Le fait que le facteur 2,5 manque dans la première peut provenir de ce que nous avons négligé dans notre hypothèse l'influence de la température sur le gaz et n'avons introduit que son influence sur le solide, alors que l'énergie cinétique des atomes du gaz varie beaucoup avec la température.

Il y a aussi une différence considérable entre les coefficients $\beta\nu$ et $\frac{R}{\lambda_0}$ (chaleur latente de vaporisation au zéro absolu); ce dernier coefficient est pour le plomb, par exemple, au moins 100 fois plus grand que le premier. On pourrait cependant rétablir l'accord en supposant qu'un atome, pour passer dans la vapeur, doit posséder un grand nombre de quanta d'énergie (1).

Enfin ces considérations ne laissent pas reconnaître que la valeur de $C_0$ est indépendante de l'état du corps solide et ne dépend que de la nature de la vapeur. Aussi je ne veux pas insister sur les considérations précédentes, mais je voudrais du moins attirer l'attention sur le fait qu'il y a ici un problème fondamental.

Indiquons enfin la possibilité de quelques applications de la théorie des quanta aux phénomènes chimiques :

1° Nous avons déjà indiqué cette loi que, pour les solides, le potentiel chimique ou l'énergie libre, peu différents l'un de l'autre aux pressions pas trop fortes, satisfont à l'équation

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \qquad \text{pour} \qquad T = 0;$$

2° Avant que des molécules diatomiques commencent à se dissocier appréciablement, le lien moléculaire rigide doit évidemment commencer à se relâcher, c'est-à-dire que les molécules doivent

(1) Aux très basses températures, le nombre des atomes qui possèdent $n$ quanta est proportionnel à $e^{-\frac{n\beta\nu}{T}}$.

absorber des quanta d'énergie correspondant à cette liaison. Ceci doit correspondre à un accroissement de la chaleur moléculaire au delà de la valeur exigée par des molécules rigides. L'expérience semble bien confirmer cette conclusion.

3° Pour d'autres applications aux phénomènes chimiques ou photochimiques, je renverrai aux travaux de J. Stark, dont les calculs sont cependant basés sur des hypothèses encore discutables (1).

(1) *Voir* aussi *Zeitschrift f. Elektrochem.*, 1911, p. 420, où se trouve une bibliographie plus complète.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. NERNST.

### I.

M. Kamerlingh Onnes. — Il me semble qu'on doit attribuer un volume fini aux molécules ou atomes des corps solides. Ceci est nécessaire si l'on veut regarder l'état liquide et l'état solide du même point de vue. On opère ainsi quand on réunit les trois états d'agrégation dans une équation fondamentale de Gibbs, même si ces trois états sont seulement représentés approximativement par une surface schématique de Gibbs. Il serait précieux de pouvoir conserver la belle conception générale ainsi obtenue. L'extension en volume des atomes (par exemple, de l'argon) à l'état liquide, est rendue probable par la loi des volumes atomiques de Kopp et est déterminée par le covolume $b$ de Van der Waals. L'extension en volume des atomes intervient aussi au point de vue de la répartition des forces que les atomes d'un liquide exercent les uns sur les autres. Ces forces semblent venir de la surface d'une façon qui rappelle la conception des parties sensibles de Boltzmann, ce qui du reste n'exclut pas qu'une certaine action peut avoir son origine à l'intérieur de l'atome.

Les atomes semblent être, pour un temps plus ou moins long, enchaînés les uns aux autres par les points sensibles; dans l'état solide, cela peut donner lieu à des systèmes qui jouent un rôle pour la dilatation et la compressibilité. Les forces en question sont peut-être les mêmes que celles dont le viriel moyen, d'après la loi de répartition de Boltzmann, donne l'expression du viriel des forces de cohésion dans l'état fluide.

Ces conceptions sont examinées de plus près dans l'article de M. Keesom et de moi, sur l'Équation d'état, qui paraîtra prochainement dans l'*Encyclopédie des Sciences mathématiques*.

Les écarts de la loi des états correspondants peuvent se comprendre également par la conception d'atomes ayant un volume appréciable et agissant les uns sur les autres par des forces superficielles.

Pour les substances normales ordonnées d'après leurs températures critiques, il existe une variation progressive de la forme de la surface par laquelle on peut représenter l'équation d'état, quand on va des substances à haute température vers celles à basse température critique ; la ligne de séparation des nappes correspondant au liquide et à la vapeur subit ainsi une variation systématique, de laquelle on peut déduire les écarts connus de la loi des états correspondants, que présentent la tension de la vapeur, la chaleur latente, le diamètre.

Les propriétés des molécules qui se traduisent, d'après la conception énoncée plus haut, par des différences de formes et des différences de répartition des forces sur la surface, se perdent dans les valeurs moyennes à de plus hautes températures (qui doivent être aussi des températures élevées après qu'elles sont réduites, si les propriétés particulières des molécules sont tellement développées qu'elles entraînent une polymérisation). La loi de la similitude mécanique devient alors valide, comme il est montré dans l'article cité plus haut, et la loi des états correspondants s'ensuit. A de basses températures, les propriétés des molécules entraînent les conditions qui sont gouvernées par le théorème de Nernst et qui mènent à des écarts considérables de cette loi.

M. Lorentz émet des doutes au sujet de la décomposition d'une vibration en trois vibrations circulaires. La décomposition suivant trois axes perpendiculaires entre eux se présente immédiatement, mais on n'en peut pas dire autant de la décomposition employée par M. Nernst.

Bien entendu, on ne peut rien objecter, s'il ne s'agit que d'une représentation générale et pour ainsi dire symbolique, du mouvement. Mais il pourrait y avoir des difficultés si l'on voulait attacher à ces vibrations circulaires une certaine importance.

M. Planck. — Je voudrais remarquer qu'à mon avis, chaque oscillation elliptique dans laquelle des secteurs égaux sont parcourus dans des temps égaux, peut être décomposée en trois mouvements circulaires uniformes dans trois plans rectangulaires avec la même période, car nous disposons des 6 paramètres nécessaires.

M. Lorentz. — M. Planck a parfaitement raison, mais la

décomposition en mouvements circulaires n'en reste pas moins un peu artificielle (¹).

M. Einstein. — Il a été plusieurs fois objecté que l'application de l'hypothèse des quanta à des systèmes ayant plus d'un degré de liberté, se heurte à des difficultés de forme, soit qu'on regarde les quanta comme des quantités d'énergie ou comme des domaines indivisibles d'extension en phase; si l'on modifie l'expression fournie par la mécanique statistique pour l'énergie moyenne $\overline{E}$ d'un oscillateur à trois dimensions

$$\overline{E} = \frac{\int E^3 e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\int E^2 e^{-\frac{E}{kT}} dE}$$

de façon à remplacer l'$\int$ par un $\Sigma$ dans lequel E prend les valeurs successives $0, h\nu, 2h\nu, \ldots$, on n'arrive pas au triple de l'énergie d'un oscillateur linéaire de Planck.

La théorie des quanta, dans son état actuel, conduit ainsi à une contradiction, dès qu'on cherche à l'appliquer à des systèmes ayant plusieurs degrés de liberté.

M. Langevin. — Quand on suppose, en effet, un électron assujetti à se mouvoir suivant une droite, les conditions sont très différentes de ce qu'elles sont pour un électron libre; en particulier, il n'y a plus de résistance proportionnelle à la vitesse; sous l'action d'un rayonnement complètement diffusé, le terme d'amortissement de M. Einstein disparaît.

M. Lindemann remarque que la formule d'Einstein a été développée pour un oscillateur linéaire. M. Eucken a développé la formule pour la chaleur atomique d'un oscillateur à trois dimensions, mais il trouve que celle-ci ne s'accorde pas mieux avec l'expérience que celle d'Einstein.

---

(¹) En effet, une vibration elliptique donnée peut être décomposée en trois vibrations circulaires qui ont lieu dans des plans perpendiculaires entre eux et pour lesquelles on prescrit arbitrairement la direction du mouvement. Seulement l'énergie de la vibration donnée n'est pas égale à la somme des énergies des trois composantes.

## II.

M. Rubens. — Si l'on veut calculer l'amortissement des vibrations moléculaires à partir de la répartition de l'énergie des rayons restants, il faut se souvenir qu'en employant $n$ plaques réfléchissantes, l'intensité $\varphi_1$ dans le spectre des rayons restants est égale à $\varphi'_\lambda \cdot \rho^n$, où $\varphi'_\lambda$ est l'intensité dans le spectre de la source de lumière qu'on emploie, et $\rho$ le coefficient de réflexion des plaques pour la longueur d'onde $\lambda$. La courbe qui représente le coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde doit donc montrer un maximum moins prononcé que celui qui représente la distribution d'énergie des rayons restants. On doit ajouter que le coefficient de réflexion est lié au coefficient de réfraction $n$ et au coefficient d'extinction $g$ par la formule

$$\rho = \frac{(n-1)^2 + g^2}{(n+1)^2 + g^2}.$$

Une variation observée de $\rho$ entraîne une variation relativement plus petite de $g$, qui est le vrai coefficient d'amortissement. On peut tout de même affirmer avec certitude que la formule que Nernst et Lindemann emploient pour représenter les chaleurs spécifiques ne peut pas être expliquée, comme le propose M. Einstein, par une seule bande fortement amortie. Il faudrait un amortissement beaucoup plus fort que celui qu'on a observé. Dans la figure 10 (Mémoire de M. Nernst), l'allure du coefficient de réflexion du NaCl (sel gemme) est représentée en fonction de la longueur d'onde ; la courbe est dessinée d'après les expériences faites jusqu'ici avec les rayons restants de NaCl, $CaF^2$ (fluorine), KCl (sylvine), KBr, et avec des longueurs d'onde très grandes isolées, à l'aide de lentilles de quartz, du rayonnement d'un manchon Aüer. On voit que la réflexion métallique s'étend assez loin : de $40^\mu$ à $70^\mu$.

La grande valeur trouvée pour le coefficient de réflexion pour les longueurs d'onde encore plus grandes est due presque totalement à la grande valeur de l'indice de réfraction correspondant aux ondes situées de ce côté de la bande d'absorption. Pour $\lambda = 108^\mu$, le sel gemme est déjà assez transparent sous une

épaisseur de $1^{mm}$, et l'indice de réfraction n'est que très peu différent de la valeur limite pour les ondes infiniment longues. La valeur du pouvoir réflecteur $\rho = 22$ pour 100, qui correspond à cette valeur limite $n = 2,4$, est atteinte asymptotiquement par la courbe.

En tout cas, la figure 10 montre qu'on ne peut ni s'attendre à une seconde bande d'absorption métallique dans le sel gemme pour $\lambda = 104^{\mu}$, ni admettre une bande tellement large que son centre de gravité soit également loin de $52^{\mu}$ et de $104^{\mu}$. Dans la sylvine, le domaine de la réflexion métallique est encore beaucoup plus limité que dans le sel gemme; l'amortissement des oscillations est alors certainement encore beaucoup plus petit que dans l'exemple précédent.

Pour répondre à la question de savoir si les régions de réflexion métallique pourraient éprouver des changements notables de largeur ou de position à basse température, j'ai entrepris des expériences avec M. G. Hertz. Il en est résulté que l'allure et la grandeur du pouvoir réflecteur dans la double bande $\lambda_1 = 8^{\mu},85$, $\lambda_2 = 9^{\mu},05$ du quartz n'est presque pas altérée si l'on refroidit le miroir de quartz à la température de l'air liquide et même de l'hydrogène liquide ($T = 21°$) (1).

Cependant, ces expériences ne peuvent naturellement apporter aucun renseignement sur les variations de période et d'amortissement des particules neutres aux basses températures.

M. Einstein. — On pourrait s'attendre, d'après la Mécanique ordinaire, à voir l'amortissement des oscillations des ions, optiquement observables, se montrer indépendant de la température. Si l'on suppose les atomes reliés par des forces élastiques dans les corps solides, les équations du mouvement sont, d'après la Mécanique, des équations différentielles linéaires et homogènes, de sorte qu'on obtiendrait une autre solution en multipliant les déplacements par une constante, sans être obligé de changer leur

(1) Des expériences nouvelles que M. Hertz et moi avons faites pour déterminer l'absorption de la fluorine, du sel gemme et de la sylvine à différentes températures, ont montré que dans la région des plus grandes longueurs d'onde, la largeur des bandes d'absorption croît fortement avec la température (*Sitzungsberichte der Konigl. Preuss. Akad. d. Wissensch.*, 1912, p. 256).

expression en fonction du temps. Il s'ensuit que la grandeur de l'écart avec le monochromatisme des particules vibrantes est indépendant de la température ; il est singulier que cette conséquence de la Mécanique semble être exacte, tandis que la conductibilité calorifique paraît impossible à interpréter par la mécanique.

M. Poincaré. — Comment expliquer que les bandes d'absorption des cristaux deviennent plus fines aux basses températures, comme le prouvent les expériences de M. Jean Becquerel ?

Les équations du mouvement des électrons ne sont-elles pas linéaires, comme celles des atomes ?

M. Langevin. — On considère cependant, en général, que les phénomènes optiques intérieurs à l'atome sont indépendants de la température, et qu'au contraire celle-ci intervient dans les phénomènes où sont intéressées plusieurs molécules. Il est assez paradoxal que le contraire se produise ici : les vibrations des rayons restants, dues aux actions mutuelles entre molécules, seraient indépendantes de la température, tandis que les spectres d'absorption des terres rares, liés à des actions intérieures à la molécule, changent avec la température.

M. Hasenöhrl. — La fréquence d'un oscillateur élémentaire ne peut pas être exactement constante. Si l'énergie surpasse une certaine limite, la fréquence sera variable avec l'énergie. Il est difficile d'introduire ce raisonnement dans la théorie des quanta. Ne serait-il pas possible que cette variabilité de la fréquence ait autant d'influence qu'un amortissement sur les phénomènes observés ?

M. Rutherford. — Y a-t-il d'autres manières d'interpréter l'allure de courbes représentant les chaleurs spécifiques à basse température ; ne pourrait-on pas y arriver par des considérations de polymérisation ?

M. Nernst. — Je ne crois pas que des actions chimiques soient probables à des températures si basses et je ne vois pas comment les courbes pourraient être expliquées par une polymérisation.

M. Einstein. — L'explication de l'abaissement des chaleurs spécifiques aux basses températures, par l'hypothèse des liaisons

rigides entre les atomes (ce qui diminue le nombre des degrés de liberté), est inadmissible, parce que les corps solides devraient perdre leur déformabilité; la compressibilité devrait disparaître pour $T = 0$, et les périodes propres infrarouges devraient devenir de moins en moins observables optiquement en approchant du zéro absolu, ce qui est contraire à l'expérience (1).

## III.

M. Poincaré. — Pour le quartz, on avait une formule à coefficients fractionnaires; pourquoi les coefficients sont-ils fractionnaires?

M. Nernst. — Ces coefficients fractionnaires s'expliquent dans l'hypothèse que la molécule n'est pas $SiO^2$, mais $(SiO^2)^n$, par exemple avec $n = 3$. Une forte polymérisation est d'ailleurs probable pour d'autres raisons dans le cas du quartz.

M. Lorentz. — Les différents termes, dans la formule de la chaleur spécifique, doivent, à ce qu'il me semble, être considérés comme appartenant chacun à un groupe de molécules caractérisé par une fréquence spéciale.

M. Poincaré. — Dans la formule

$$C_p - C_v = AT\frac{2}{3},$$

comment A est-il déterminé; est-il empirique?

M. Nernst. — La quantité A peut se calculer théoriquement, comme Lindemann et moi l'avons montré (*Zeitsch. für Elektrochemie*, 1911, p. 820); on trouvera aussi dans ce même travail des formules plus exactes.

Mme Curie. — Les courbes ont l'allure de celles qu'on obtient en combinant au moins deux termes exponentiels de la forme

(1) Le pouvoir inducteur spécifique devrait tendre vers l'unité quand la température se rapproche du zéro absolu. Dans la même hypothèse les périodes propres ultraviolettes ne devraient exercer à la température ordinaire aucune influence sur l'indice de réfraction, ni sur le pouvoir inducteur spécifique. (*Note de M. Einstein.*)

$Ce^{-\lambda T}$. On peut remarquer qu'il y a une grande analogie entre les courbes expérimentales de M. Nernst et certaines courbes qu'on obtient en radioactivité et qui peuvent être représentées en retranchant d'une constante la différence de deux termes exponentiels de la forme indiquée.

M. Nernst. — Quand on emploie une autre formule que celle proposée par Lindemann et moi, l'accord avec les rayons restants (pour KCl, NaCl, etc.) disparaît. Nous voyons là le principal avantage de notre formule.

## IV.

M. Wien. — Je voudrais insister sur une difficulté qu'entraîne l'hypothèse d'une différence entre les énergies potentielle et cinétique. On peut sans doute faire une telle supposition pour des phénomènes qui ne sont pas en accord avec les équations de Hamilton, mais pour la déduction de la formule du rayonnement, il est nécessaire de baser la relation entre l'énergie émise et l'énergie de l'oscillateur sur les équations de la mécanique; et il en résulte que, pour les oscillations simples, les énergies potentielle et cinétique sont à peu près égales si l'amortissement est petit.

M. Kamerlingh Onnes. — La formule de Nernst et Lindemann peut être expliquée par la présence de deux sortes d'oscillations, en supposant que les molécules ou les atomes dans les métaux monoatomiques peuvent vibrer sous l'influence d'au moins deux liaisons moléculaires différentes. Dans un assemblage d'un assez grand nombre de molécules, deux sortes d'oscillations sont possibles, l'une longitudinale et l'autre transversale. H. Rubens a insisté sur ce que les oscillations que nous considérons ici existent dans les assemblages de molécules. Si l'on suppose que les molécules ou les atomes ont une extension en volume, et qu'ils sont retenus à leur surface par des actions qui déterminent l'élasticité et la dilatation calorifique, on peut envisager dans les cas simples la possibilité de deux sortes d'oscillations dans un assemblage d'un petit nombre de molécules. Il ne semble alors pas nécessaire que les oscillations dans lesquelles M. Einstein décompose les oscillations des atomes, doivent être de même nature et de même fré-

quence; on pourrait, par exemple, supposer que deux de ces oscillations soient de la nature des vibrations transversales, et la troisième de celle des vibrations longitudinales.

Le rapport des fréquences serait à peu près $\sqrt{5}$ (peut-être moins, mais pas beaucoup); c'est le nombre qu'on trouve si l'on calcule les fréquences des molécules par la méthode de Madelung, avec la constante de Poisson égale à 0,25, et en effectuant le calcul successivement sur les oscillations transversales et longitudinales.

Je voudrais faire remarquer tout de suite que je n'ai pas trouvé un accord quantitatif avec cette idée émise à titre d'essai, qu'il reste à expliquer pourquoi les oscillations lentes sont dues à des atomes neutres, et qu'il y a bien plus de difficultés pour expliquer la résistance galvanique qu'en supposant une seule fréquence qui serait la moitié de celles correspondant aux chaleurs spécifiques; j'ai simplement voulu signaler l'idée qu'il pourrait y avoir deux sortes d'oscillations pour la molécule.

M. Einstein. — La formule de Nernst et Lindemann est sans doute un grand progrès, mais je suis d'avis qu'on ne devrait pas la regarder comme autre chose qu'une formule empirique; il est bien évident *a priori* que les atomes des corps solides ne peuvent pas se conduire exactement comme des résonateurs infiniment peu amortis; je regarde la cause de l'écart entre l'expérience et la théorie comme fournie par le fait que les oscillations des atomes ne sont pas tout à fait monochromatiques. Une recherche plus exacte pourrait montrer, si l'on peut maintenir cette manière de voir.

M. Lindemann remarque que la formule de Nernst et Lindemann est toujours en accord avec l'expérience, si la substance considérée cristallise dans le sysième régulier; il en est autrement si la substance cristallise dans un autre système; il insiste sur la possibilité de supposer que la présence de deux termes d'Einstein avec des fréquences différentes d'une octave pourrait avoir une cause géométrique. Cela aurait lieu, par exemple, si l'on supposait que les forces qui s'exercent entre les atomes sont des forces dirigées; dans ce cas, on pourrait, avec une disposition en carré, supposer que l'atome peut osciller dans la direction diagonale ou parallèlement aux côtés du carré.

L'oscillation dans une de ces deux directions n'aurait aucun

effet optique si, dans cette direction, les ions étaient alternativement positifs et négatifs.

Il y a sans doute de grandes difficultés avec cette hypothèse, pour arriver à des oscillations pendulaires et à l'égalité des énergies cinétique et potentielle; cependant, la supposition qui est contenue implicitement dans la formule d'Einstein, qu'un oscillateur ne peut effectuer d'échange entre l'énergie qu'il possède dans sa vibration relative à un axe et l'énergie qu'il possède dans sa vibration relative à d'autres axes pourrait se concilier avec les considérations précédentes.

M. Einstein. — Si les forces qui déterminent l'oscillation sont proportionnelles à l'écart à partir de la position d'équilibre, il résulte des conditions de symétrie du système cubique qu'un point matériel ne peut pas posséder deux fréquences, en vertu des lois de la mécanique.

M. Poincaré. — Y a-t-il, pour les gaz, des expériences assez précises à basse température?

M. Nernst. — Pour la chaleur moléculaire de l'air à la température ordinaire, on a trouvé la valeur théorique de Boltzmann; à basse température, on a trouvé une valeur qui ne s'en écarte pas beaucoup.

M. Poincaré. — Nernst prévoit qu'à température encore plus basse il y aurait un écart, la chaleur spécifique de l'air tendrait vers celle des gaz monoatomiques (1).

Quel serait le $\nu$ correspondant?

M. Nernst. — La fréquence variable $\nu$ est déterminée par l'énergie de rotation et les dimensions de la molécule. Les difficultés que rencontre l'application de la théorie des quanta à ce cas sont effectivement grandes.

---

(1) Cette supposition a été confirmée depuis par les recherches de M. Eucken, qui a trouvé pour l'hydrogène, aux températures de 30° à 60° absolus, la chaleur spécifique $\frac{3}{2}$R qui correspond aux gaz monoatomiques, au lieu de $\frac{5}{2}$R comme à la température ordinaire. La diminution de chaleur spécifique se produit d'ailleurs plus rapidement que ne le prévoit la théorie. (*Note de M. Nernst*, février 1913.)

M. Rutherford demande si les chaleurs spécifiques des gaz ont été mesurées à chacun des états gazeux, liquide et solide; ces mesures éclairciraient le mécanisme atomique.

M. Kamerlingh Onnes. — A propos de cette remarque de M. Nernst sur l'importance des mesures des chaleurs spécifiques de l'hydrogène à l'état liquide et à l'état gazeux, je voudrais remarquer que M. Keesom et moi sommes en train de faire des mesures depuis longtemps pour l'hydrogène liquide. Nous avons déjà publié nos résultats sur les mesures des chaleurs latentes de vaporisation de l'hydrogène qui font partie de la même série de recherches (*Natuur. en Geneesk-Congres*, Groningen, 1911).

Comme nous avions calculé que, d'après la belle théorie des chaleurs spécifiques des gaz de M. Nernst, la chaleur spécifique de l'hydrogène devrait avoir des écarts considérables dans le sens des gaz monoatomiques à 14° Kelvin, la détermination de ce nombre a été entreprise aussi; une application de la détente adiabatique n'a pas tranché la question de savoir si l'écart calculé était observable, mais avec un appareil pour l'application de la méthode de Kundt, les résultats déjà obtenus donnent les meilleures espérances.

M. Einstein. — Les recherches sur les caractères optiques des gaz à molécules diatomiques possédant un moment électrique, seraient du plus grand intérêt parce qu'on pourrait trouver ainsi la loi statistique des rotations en considérant les relations entre les coefficients d'émission et la fréquence, ou à fréquence donnée la relation entre le coefficient d'émission et la température. (Cependant, il faudrait appliquer les lois de l'électrodynamique.)

M. Langevin. — Je voudrais faire remarquer que la présence, dans les molécules d'un gaz, de dipôles ayant une longueur comparable aux dimensions moléculaires conduirait à un pouvoir inducteur spécifique très élevé dû à l'orientation de ces dipôles dans le champ électrique. Au moins pour les éléments gazeux, il ne doit rien intervenir de ce genre, puisqu'on rend complètement compte des propriétés diélectriques de ces gaz en leur supposant avec Clausius des molécules conductrices sans polarisation préalable, et que, comme on l'a déjà dit hier, toutes les hypothèses faites sur la structure des molécules polarisables, sans moment électrostatique permanent, conduisent au même résultat.

## V.

M. Lindemann expose les résultats de M. Koref, qui a appliqué la formule $\nu = C\sqrt{\frac{T_s}{m V_a^2}}$ à une série de combinaisons dont il a mesuré les chaleurs atomiques moyennes. Comme dans la plupart des cas on peut regarder les volumes des atomes comme additifs, on peut calculer la fréquence d'un élément dans une combinaison, d'après la formule $\nu_1 = \nu_2\sqrt{\frac{T_{s1}}{T_{s2}}}$, si $\nu_2$ est la fréquence connue soit à l'état élémentaire, soit dans une autre combinaison. Il est intéressant de noter que la fréquence du silicium dans le carbure de silicium est beaucoup plus grande que dans l'état élémentaire, puisque la température de fusion est beaucoup plus haute. Il s'ensuit qu'à des températures inférieures à 80°, la chaleur moléculaire du SiC doit être plus petite que la chaleur atomique du silicium, et c'est en effet ce que Russell a trouvé.

On a trouvé une confirmation également frappante avec beaucoup d'autres combinaisons.

## VI.

M. Einstein. — Je voudrais remarquer qu'à mon avis, on ne peut pas déduire le théorème de Nernst du fait que les chaleurs spécifiques disparaissent près du zéro absolu; cependant, sa légitimité en devient plus probable; la question est de savoir si, suffisamment près du zéro absolu, un système peut passer de l'état A à l'état B d'une façon réversible et isotherme *sans échange de chaleur;* cela ne peut se déduire de la faiblesse de l'agitation moléculaire, car le passage de A à B ne pourrait s'effectuer qu'en utilisant le peu qu'il reste d'agitation thermique, et pourrait correspondre à un échange de chaleur avec l'extérieur considérable par rapport à l'énergie d'agitation présente; dans ce cas, le passage du système de l'état A à l'état B serait absolument impossible au zéro absolu. Le théorème de Nernst revient à énoncer l'hypothèse, d'ailleurs bien plausible, qu'un changement de A à B est toujours possible d'une manière purement statique, au point de vue de la mécanique moléculaire.

M. Lorentz. — J'ai cru autrefois qu'on pouvait démontrer le théorème thermodynamique de M. Nernst en se basant sur le décroissement rapide, que la théorie de M. Einstein indique pour l'énergie cinétique contenue dans un corps au voisinage du zéro absolu. La remarque que M. Einstein vient de faire me fait voir maintenant que, dans cette démonstration, il s'est glissé une hypothèse accessoire qui pourrait ne pas être vraie, à savoir que l'influence de l'énergie cinétique sur l'équilibre entre deux phases est d'un ordre de grandeur comparable à celui de cette énergie même. Si l'on admet qu'en vertu de sa concentration en éléments finis, l'énergie cinétique peut avoir une influence d'un ordre de grandeur très supérieur à sa valeur, la démonstration dont il s'agit me semble être en défaut.

M. Nernst répond qu'il ne peut comprendre pourquoi on met en doute la possibilité d'appliquer la théorie habituelle de l'énergie potentielle dans le cas des très basses températures où, d'après la théorie des quanta, le nombre des atomes en mouvement est extraordinairement petit par rapport à celui des atomes en repos.

M. Einstein. — La grande conductibilité calorifique des isolants n'est explicable ni dans la théorie mécanique ordinaire, ni avec l'hypothèse des quanta d'énergie. D'après chacune de ces conceptions, l'énergie d'oscillation d'un atome ne devrait pas se propager au delà des atomes immédiatement voisins pendant le temps d'une demi-oscillation, et il faudrait considérer deux transferts successifs d'énergie de ce genre comme des événements indépendants. On est conduit, dans cette manière de voir, à des valeurs beaucoup trop petites pour la conductibilité, et il semble donc que, à basse température, l'agitation thermique ne possède pas le caractère d'incoordination complète.

SUR LES

# RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES;

PAR M. KAMERLINGH ONNES.

Je crois devoir attribuer la valeur limite trouvée par M. Nernst pour la résistance électrique de l'aluminium à des impuretés de ce métal. J'ai observé des influences de ce genre pour le platine et l'or en opérant jusqu'à la température de l'hélium liquide (¹). Il résulte des recherches que j'ai entreprises autrefois avec la collaboration de M. Clay à la température de l'hydrogène liquide que la résistance limite sera d'autant plus petite que le métal est plus pur. Le mercure peut être obtenu plus facilement que les autres métaux dans l'état d'extrême pureté. On peut aller si loin dans cette direction qu'il ne se manifeste plus aucune résistance attribuable à des impuretés. La résistance du mercure extrêmement pur devient pratiquement nulle et il en serait probablement de même pour du platine ou de l'or parfaitement purs.

Je voudrais à ce sujet donner quelques indications au sujet de mes recherches sur la résistance du mercure aux températures extrêmement basses.

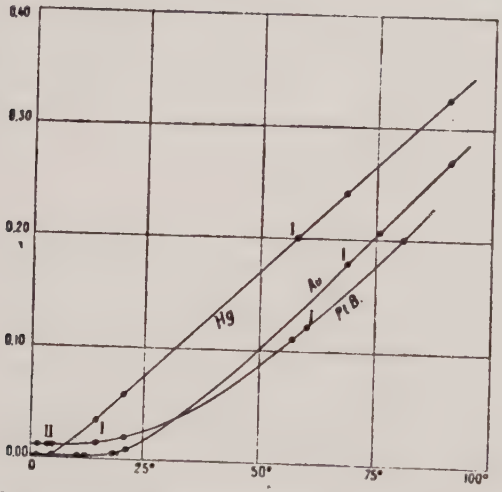
Ces recherches font partie d'une série de travaux entrepris depuis longtemps sur les particularités qui apparaissent dans un grand nombre de phénomènes aux températures voisines du point de fusion de l'hydrogène et au-dessous de ce point. J'ai attribué d'une manière générale ces particularités à une sorte de congélation des électrons sur les atomes. L'observation de la résistance du mercure peut peut-être fournir des indications plus précises

(¹) Voir *Communic. fr. the physical Laboratory at Leiden*, nos 119, 120, 123.

à ce sujet. Probablement, on devra envisager cette congélation des électrons sur les atomes comme correspondant à l'arrêt de certains oscillateurs de Planck.

La figure 11 représente les variations, avec la température, de la

Fig. 11.




résistance du platine, de l'or et du mercure au-dessous de — 100° C.

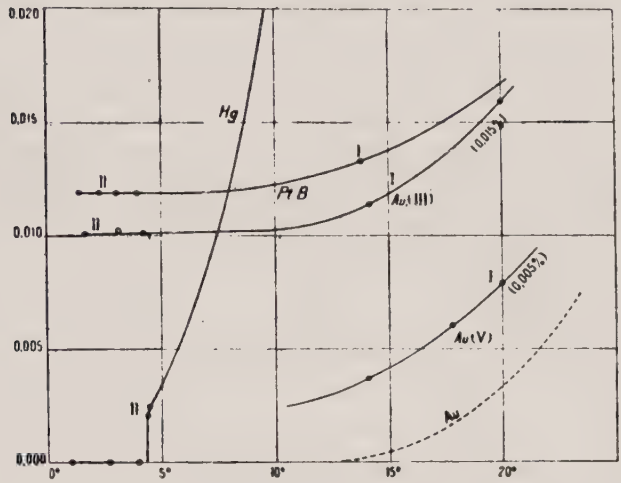
On a porté en ordonnées le rapport de la résistance $W_t$ pour la température T à la résistance du même fil $W_{273}$ à la température de 0° C.

Pour le mercure solide, on a admis comme résistance à 0° C. la valeur obtenue par extrapolation des résultats expérimentaux au-dessus de — 100°.

La figure contient d'abord les résultats obtenus antérieurement par M. Clay et moi jusqu'à la température de l'hydrogène liquide inclusivement; les points correspondants sont marqués I. La courbe relative au mercure n'atteint pas encore à la température de l'hydrogène liquide, le point d'inflexion qui se trouve sur les autres et qui semble traduire pour les métaux l'existence d'états correspondants. Les courbes relatives aux deux autres métaux montrent déjà dans l'hydrogène liquide une incurvation très nette pour s'approcher de la direction de l'axe des abscisses et qui aurait dû, d'après mes vues antérieures conformes à celles de Kelvin et

développées d'une autre manière par Kœnigsberger, être suivie d'un relèvement aux températures encore plus basses. La figure est complétée par les résultats de mes recherches, marqués II, à la température de l'hélium liquide. Quand j'ai fait l'expérience sur le platine, à la température de l'hélium liquide, j'avais bien pensé qu'au lieu de montrer le relèvement prévu, la résistance pourrait, quand la température s'approche du zéro absolu, tendre vers une valeur limite ou même vers zéro. Ma surprise a cependant été très grande en constatant qu'au voisinage de la température de l'hélium liquide, la résistance du fil de platine PtB sur la figure, devenait indépendante de la température, comme cela est montré par la figure 12 (dont l'échelle est 5 fois plus grande); d'autant plus que,

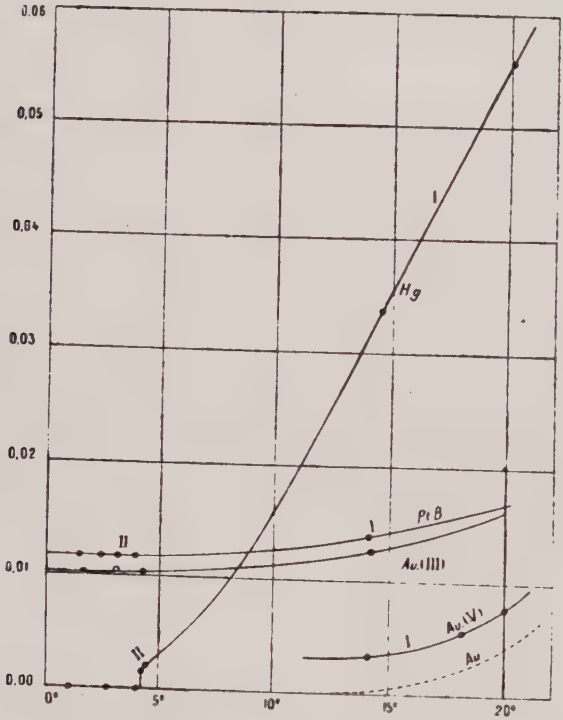
Fig. 12.




de l'influence des impuretés manifestée par les courbes relatives à divers échantillons d'or, on doit conclure que la résistance des métaux purs (comprenant dans la figure les courbes pour l'or avec diverses quantités d'impureté et la courbe pointillée acceptée pour l'or pur) serait déjà pratiquement (c'est-à-dire jusqu'à des valeurs qui sont attribuables à des impuretés inévitables) nulle à des températures supérieures au zéro absolu (*voir* la figure 13 dans laquelle l'échelle des résistances est 20 fois plus grande).

Ces nouveaux résultats ne permettent plus de supposer que les électrons libres se congèlent sur les atomes, mais semblent indiquer que les obstacles au mouvement des électrons disparaissent. Le fait que cette disparition se produit avant le zéro absolu suggéra une application de la théorie des quanta analogue à celle faite

Fig. 13.




par Einstein et Nernst pour expliquer la disparition de la chaleur spécifique. Il suffit d'admettre que les obstacles au mouvement des électrons dans les métaux purs proviennent de l'agitation des oscillateurs de Planck. En se plaçant à ce point de vue, on pouvait prévoir la variation approximative de la résistance en fonction de la température en introduisant les considérations de Planck dans la théorie de Riecke-Drude-Lorentz. L'influence des obstacles doit aussi être considérée comme proportionnelle à la vitesse ou à

l'amplitude du mouvement des oscillateurs, par conséquent proportionnelle à $\sqrt{E}$ où E est l'énergie définie par la formule de Planck.

Il en résulte

$$\frac{W_T}{W_{273}} = \frac{\sqrt{273}\sqrt{E_{273}}}{\sqrt{T}\sqrt{E_T}}$$

avec

$$E_T = \frac{\frac{h\nu}{T}}{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1}.$$

Cette représentation concorde avec les faits pour des fréquences $\nu$ qui ne s'éloignent pas trop de celles qu'on calcule par les données de l'élasticité et qui conviennent pour le calcul des chaleurs spécifiques, et ce fait augmente la probabilité pour que la théorie des quanta soit applicable ici.

On pouvait ainsi prévoir comment devait se comporter la résistance du mercure.

D'après les calculs à 4°, 25 absolus, point d'ébullition de l'hélium, la résistance du mercure pur devait être encore appréciable et devait être pratiquement nulle à 3° absolus. On pouvait attendre aussi que le mercure puisse être obtenu assez pur pour permettre une vérification. Le résultat a confirmé cette prévision.

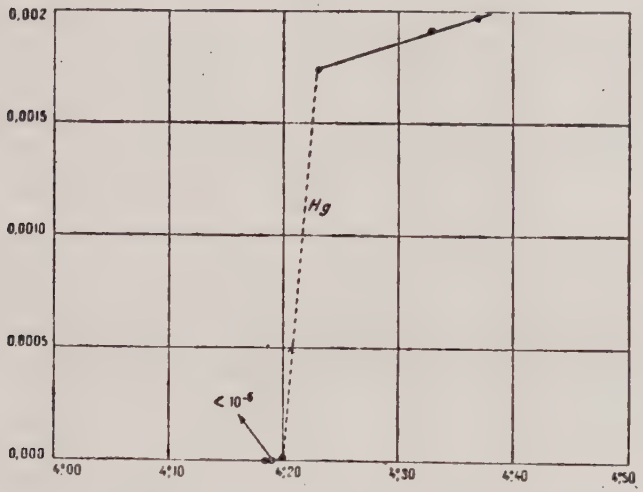
Le mercure a été purifié aussi parfaitement que possible par distillation dans l'air liquide. Après congélation dans un tube de verre capillaire, le fil de mercure ainsi obtenu a été mis en communication à chaque extrémité avec deux fils de mercure obtenus par le même procédé et qui servaient, l'un à envoyer du courant dans la résistance, et l'autre à mesurer la chute de potentiel. Les résultats sont représentés sur la figure 13. On voit que la résistance à 3° absolus est plus petite que le $\frac{1}{1\,000\,000}$ de sa valeur à 0° C. D'après de nouvelles recherches, cette limite peut être encore abaissée. Pour un abaissement de la température jusqu'à 2° absolus la résistance reste inférieure à cette limite. Malgré cette confirmation, je considère la formule donnée comme représentant une tentative grossière pour appliquer la théorie des quanta. On ne peut donc non plus affirmer que les oscillateurs considérés sont les mêmes qui correspondent aux longueurs d'onde extrêmement grandes observées par Rubens dans le rayonnement de l'arc au

mercure. On peut seulement remarquer qu'ils ne sont pas très différents.

D'après les plus récentes recherches sur la manière dont disparaît la résistance, certains caractères se sont montrés qui ne rentrent pas dans l'explication proposée et dont je n'ai pas encore bien analysé l'origine.

Je ne puis encore complètement m'expliquer sur ce point. Il semble cependant certain que, comme le montre la figure 14 cons-

Fig. 14.




truite à une échelle 200 fois plus grande que la figure 11, la résistance du mercure subit, un peu au-dessous du point d'ébullition de l'hélium, une diminution très rapide et presque une discontinuité qui produit la disparition de la résistance au-dessus de la température pour laquelle la formule donnée plus haut prévoit cette disparition.

Je voudrais présenter encore quelques observations :

1° La formule intéressante qu'a donnée M. Lindemann en même temps que je publiais la mienne ne permet, comme l'indique son auteur, de conclusions quantitatives que si l'on remplace le calcul théorique des constantes par une détermination empirique. Encore, il y est introduit une résistance résiduelle. Si l'on tient compte

du fait que la résistance limite des métaux purs est pratiquement nulle, la formule de M. Lindemann se transforme dans la loi empirique proposée par Nernst lorsque, pour la rendre applicable aux métaux purs, on a annulé dans celle-ci la résistance résiduelle. Les résistances limites qui peuvent subsister dans le cas des métaux purs sont probablement d'un ordre de grandeur beaucoup plus petit que les résistances limites qui figurent dans la formule empirique de Nernst et qui doivent être attribuées aux impuretés.

2° On peut remarquer que la manière, non encore expliquée, il est vrai, dont se comportent les alliages pouvait faire prévoir l'invariabilité aux très basses températures de la résistance résiduelle attribuable aux impuretés.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. KAMERLINGH ONNES.

M. Langevin. — Je voudrais demander à M. Kamerlingh Onnes si la variation très rapide qui se produit au voisinage de 4° absolus dans la conductivité du mercure ne correspond pas à un changement d'état s'accompagnant par exemple d'une variation brusque de volume. C'est un fait constant que les variations de volume qui se produisent pendant la fusion, par exemple, s'accompagnent d'une variation énorme de conductibilité, probablement par suite d'un changement dans le nombre des électrons libres. Toute contraction correspond à un accroissement de ce nombre, et il y a lieu de se demander si l'augmentation énorme de conductivité observée par M. Onnes n'est pas la conséquence d'une telle contraction. La discontinuité dans la variation de la résistance peut résulter d'une discontinuité dans la variation du nombre des électrons libres, ou, comme le suppose M. Onnes, d'une variation rapide, déterminée par la formule de M. Planck, dans l'agitation de ces électrons.

M. Kamerlingh Onnes. — J'aurais bien désiré avoir pu mesurer déjà à ces basses températures la conductibilité calorifique, la chaleur spécifique, la densité, la dilatation et l'élasticité du mercure. Ces mesures étaient réclamées tout d'abord par la théorie dont je m'étais servi (*voir* Communication n° 119 du Laboratoire de Physique de Leyde), théorie que, du reste, je ne considère que comme une esquisse de la manière dont on peut faire entrer les vibrateurs de Planck dans la déduction de la conductibilité dans la théorie des électrons. Mais je ne me suis pas encore avancé si loin. Je ne puis donc pas répondre encore à la question de M. Langevin.

Il est possible qu'il s'agit d'un changement de volume appréciable, qui donnerait comme résultat secondaire une augmentation de conductibilité. Cette augmentation devrait être alors beaucoup plus grande que dans des cas analogues. Il est possible aussi que la modification consiste principalement dans le changement de la

période des vibrateurs dont je viens de parler. Lorsque leur fréquence changerait par exemple du simple au double, la conductibilité serait déjà bien augmentée d'après la formule acceptée.

En tout cas, le nouvel état du mercure se distingue de celui au-dessus de 4°,2K par une conductibilité tout à fait extraordinaire.

# APPLICATION

DE LA

# THÉORIE DE L'ÉLÉMENT D'ACTION

AUX

# PHÉNOMÈNES MOLÉCULAIRES NON PÉRIODIQUES,

PAR M. A. SOMMERFELD.

## I. — ÉLÉMENTS D'ÉNERGIE ET ÉLÉMENT D'ACTION.

On pourrait construire une mécanique qui s'occuperait uniquement des mouvements circulaires périodiques. Elle suffirait pour les besoins les plus grossiers de l'Astronomie et pour beaucoup de questions de technique industrielle, mais elle ne nous donnerait qu'une image très incomplète des lois de la Mécanique. Les actions d'inertie n'y interviendraient que par la force centrifuge et la masse y serait définie seulement comme quotient de la force centrifuge par l'accélération centrale. Dans l'énergie de ces mouvements, il ne figurerait que le produit $R\nu$, R étant le rayon de la trajectoire circulaire et $\nu$ le nombre de tours par unité de temps.

Notre théorie actuelle des éléments d'énergie me paraît correspondre à une simplification analogue à celle de cette mécanique. N'envisageant que les phénomènes périodiques, elle peut suffire aux besoins de la théorie du rayonnement et des principaux problèmes de la théorie des chaleurs spécifiques. Elle se trouve arrêtée devant les questions posées par les phénomènes physiques où interviennent les actions moléculaires de manière plus individuelle. De plus, elle contient des hypothèses assez singulières et

difficilement conciliables avec les fondements relativement très sûrs de la théorie électromagnétique. Il en résulte la nécessité de chercher comme en Mécanique un point de vue plus général d'où apparaîtraient plus clairement les lois relatives aux phénomènes périodiques.

Ce point de vue plus général me semble déjà être indiqué avec toute la clarté désirable dans les dimensions et dans la dénomination donnée par Planck à l'élément d'action. La constante universelle qui s'est introduite dans les recherches théoriques et expérimentales sur le rayonnement n'est pas un élément d'énergie, mais un quantum d'action.

$$h = 6,55 \times 10^{-27} \text{ erg-seconde}$$

de la dimension d'une énergie multipliée par un temps.

Nous ferons, par suite, l'hypothèse suivante. Les propriétés générales de toutes les molécules ou atomes qui déterminent les phénomènes de rayonnement ne consistent pas dans l'intervention d'éléments particuliers d'énergie, mais en ceci, que la manière dont se produisent les échanges d'énergie dans un temps plus ou moins long est dominée par une loi universelle. Il semble nécessaire d'admettre que le temps nécessaire à la matière pour prendre ou céder une certaine quantité d'énergie est d'autant plus court que cette énergie est plus grande, de telle sorte que le produit de l'énergie par le temps ou plutôt, d'après la définition plus précise que nous allons donner, que l'intégrale de l'énergie par rapport au temps est déterminée par la grandeur $h$. Voici deux exemples sur lesquels nous reviendrons plus loin :

*a. Absorption d'énergie.* — Les rayons cathodiques de grande vitesse donnent des rayons de Röntgen durs et les rayons cathodiques de faible vitesse donnent des rayons mous. La plus ou moins grande dureté des rayons de Röntgen correspond d'ailleurs à l'épaisseur plus ou moins petite de la pulsation électromagnétique correspondante, ou, ce qui revient au même, à la durée plus ou moins courte de l'arrêt des particules cathodiques. Donc des rayons cathodiques de grande énergie seront arrêtés dans le temps le plus court, les rayons cathodiques de plus faible énergie dans le temps le plus long. Ce fait, qui nous est fourni directement par l'expérience, n'en est pas moins très singulier. Il est en

opposition avec toute analogie tirée des phénomènes balistiques et semble n'admettre aucune explication fondée sur des considérations d'énergétique ordinaire (¹). On doit, au contraire, le prévoir du point de vue de l'élément d'action et il justifie au moins qualitativement l'hypothèse que dans les phénomènes moléculaires individuels c'est le produit de l'énergie échangée par le temps nécessaire à cet échange qui joue un rôle important. Nous verrons plus loin que cette conception se vérifie aussi quantitativement et nous répondrons à l'objection d'après laquelle il n'est pas légitime de considérer les rayons de Röntgen comme consistant seulement dans le rayonnement produit par l'arrêt des particules cathodiques.

*b. Émission d'énergie.* — Les rayons $\beta$ durs sont accompagnés de rayons $\gamma$ durs et les rayons $\beta$ moins durs de rayons $\gamma$ plus mous. Bien que ce résultat semble être contredit actuellement dans certains cas particuliers, il n'en correspond pas moins au plus grand nombre des faits. La dureté des rayons $\beta$ augmente avec leur énergie. La dureté des rayons $\gamma$ diminue quand l'épaisseur des pulsations électromagnétiques qui les composent augmente ou, ce qui revient au même, quand augmente le temps mis par la particule $\beta$ à acquérir sa vitesse. Nous devons donc considérer comme valable aussi en radioactivité cette règle très particulière : de grandes quantités d'énergie sont émises dans le temps le plus court et de petites quantités d'énergie dans le temps le plus long. Cette règle ne peut se comprendre sans une modification profonde de notre représentation des échanges d'énergie, modification qu'introduit la théorie de l'élément d'action.

Nous obtenons un énoncé plus précis de l'hypothèse nécessaire en partant de la dénomination, extrêmement heureuse, choisie par Planck des *éléments d'action*. Celle-ci nous reporte à l'intégrale de temps qui intervient dans le principe d'Hamilton,

$$\int (T - U)\, dt,$$

où T est l'énergie cinétique et U l'énergie potentielle du système

(¹) Cf. p. 377, note.

mécanique considéré. Dans les cas où la distinction entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle n'est plus possible, Planck écrit cette intégrale :

$$\int \mathfrak{K}\, dt$$

et appelle $\mathfrak{K}$, d'après Helmholtz, le potentiel cinétique. Si l'on envisage avec Helmholtz et Planck le principe d'action comme le fondement le plus profond de la Mécanique et de la Physique, on sera conduit à relier la constante universelle du rayonnement $h$ avec l'action $\int \mathfrak{K}\, dt$ qui a les mêmes dimensions. Nous aboutissons ainsi à l'hypothèse fondamentale suivante pour la signification générale de $h$ :

*Dans tout phénomène moléculaire pur, l'atome prend ou perd une quantité d'action déterminée de manière universelle et de grandeur*

$$\int_0^\tau \mathfrak{K}\, dt = \frac{h}{2\pi};$$

$\tau$ est la durée de l'action et $\mathfrak{K}$ sera d'ordinaire considéré simplement comme une abréviation pour $(T - U)$.

Nous verrons, à propos des phénomènes photo-électriques, pourquoi le facteur $2\pi$ a été introduit dans le second membre.

L'expression, à première vue mal définie, de *phénomène moléculaire pur* désignera, dans ce qui suit, l'action mutuelle entre un atome et un électron. Nous laisserons provisoirement ouverte la question de savoir si notre hypothèse fondamentale doit être étendue à l'action mutuelle entre deux atomes ou fragments d'atome (1).

Des considérations de relativité semblent conduire nécessairement à un énoncé analogue au moins pour le cas particulier et peu important pour nous d'un point matériel isolé. Considérons celui-ci dans un système de référence déterminé; deux positions infiniment voisines sont définies par les deux systèmes de coordonnées

$$x,\ y,\ z,\qquad l = ict$$

(1) *Cf.* le commencement et la fin de la discussion et une remarque du paragraphe 3 de ce Rapport sur les rayons α et les rayons de Goldstein.

et

$$x + dx, \quad y + dy, \quad z + dz, \qquad l + dl = ict + ic\,dt$$

où $c$ représente la vitesse de la lumière.

Tandis que les valeurs individuelles des coordonnées varient avec le système de référence, conformément à la transformation de Lorentz, il n'y a qu'une fonction de ces coordonnées qui reste invariante, c'est l'*élément de ligne d'univers* (*Weltlinien-Element*)

$$ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2 + dl^2},$$

Cet élément représente la distance, dans l'espace à quatre dimensions ou univers de Minkowski, des points correspondant aux deux positions successives de notre point matériel et diffère seulement par le facteur $ic$ de l'élément du *temps propre* (*Eigenzeit*) de Minkowski. En employant les notations ordinaires

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2, \qquad \beta = \frac{v}{c},$$

on peut écrire encore pour l'élément de ligne d'univers

$$ds = ic\,dt\sqrt{1 - \beta^2}.$$

Pour obtenir une quantité réelle et de la dimension du produit d'une énergie par un temps, multiplions cette expression par $-icm_0$ où $m_0$ est la masse au repos de notre point matériel et par conséquent est une grandeur invariante pour tous les changements purement mécaniques. Le produit obtenu

$$-icm_0\,ds = c^2 m_0\sqrt{1 - \beta^2}\,dt = \mathfrak{K}\,dt$$

est naturellement aussi un invariant pour les transformations de Lorentz et, par suite, comme on l'a déjà signalé, le seul invariant faisant intervenir les deux positions infiniment voisines de notre point matériel. La notation $\mathfrak{K}\,dt$ où $\mathfrak{K} = c^2 m_0\sqrt{1 - \beta^2}$ est justifiée par ce fait que les équations du mouvement dans la mécanique du principe de relativité se déduisent de la même manière à partir de cette grandeur $\mathfrak{K}$ que les équations ordinaires de Lagrange à partir de la grandeur

$$\mathfrak{K} = T - U.$$

Naturellement, l'intégrale de temps

$$\int_0^\tau \mathfrak{H}\, dt = -\, ic m_0 s_{12}$$

est aussi indépendante du système de référence, puisqu'elle est proportionnelle à la longueur $s_{12}$ de la ligne d'univers entre les points 1 et 2 de cette ligne qui correspondent aux temps zéro et $\tau$. A ce point de vue, on peut remarquer que le principe de moindre action sous la forme où il a été énoncé tout d'abord par Planck pour la mécanique du principe de relativité peut encore, d'après ce qui précède, s'appeler *principe de plus courte ligne d'univers*

$$\delta \int_1^2 ds = 0.$$

La force extérieure qui agit sur le point matériel n'intervient d'après cela, que dans une condition auxiliaire de liaison : la ligne d'univers, comme la variation de cette ligne, doivent être normales au vecteur à quatre dimensions qui correspond à la force.

D'après le principe de relativité, toutes les lois de la Physique doivent être indépendantes du système particulier de référence employé. Un énoncé général relatif à l'énergie cinétique ou à l'intégrale de temps de cette énergie ne peut donc avoir aucun sens, pas plus que, par exemple, en Mécanique ordinaire, une loi d'attraction qui ferait intervenir la composante de l'accélération dans la direction des $x$ sans qu'on ait fixé à l'avance le système de coordonnées. L'énergie ou l'intégrale de temps de l'énergie n'a aucune signification physique absolue. Il en est autrement pour l'action qui nous fournit le seul moyen de relier la mécanique du point matériel à une constante universelle. La formule donnée précédemment pour exprimer notre hypothèse fondamentale est la traduction analytique de cette possibilité et n'est arbitraire que par le facteur numérique $2\pi$ introduit dans le second membre.

Le fait que ce facteur numérique doit être positif résulte d'ailleurs de l'existence d'un sens déterminé de parcours sur l'axe des temps ou sur une ligne d'univers quelconque.

Dans le travail de Planck sur la dynamique des systèmes en mouvement (1), on trouve, comme dernière et plus importante

(1) *Sitzungsberichte der preussischen Akademie*, 1907, p. 561.

conséquence de sa thermodynamique du principe de relativité, l'énoncé : *A chaque transformation naturelle correspond un nombre déterminé d'éléments d'action indépendant du système de référence employé* (c'est-à-dire un multiple déterminé de $h$). La déduction de ce théorème est beaucoup plus générale dans le travail de Planck qu'ici, puisque Planck considère un système thermodynamique quelconque. En nous limitant au cas d'une particule ou d'un point matériel isolé, nous avons pu donner à notre énoncé un caractère d'évidence immédiat par l'introduction de l'élément de ligne d'univers.

Admettons que ces considérations justifient l'introduction de notre hypothèse fondamentale, même dans les cas où les raisonnements de Planck, ni les nôtres, ne la présentent comme nécessaire. Considérons, par exemple, l'échange d'énergie entre un point matériel (électron) et un atome. Supposons l'atome en repos, c'est-à-dire, choisissons comme axe des temps la ligne d'univers de l'atome et des axes correspondants pour l'espace. Dans ce système de référence, la vitesse, l'énergie cinétique et aussi le temps de l'électron entre deux positions ont une signification physique précise. Nous ne pouvons donc plus dire que l'action seule ait un sens physique. De manière plus générale encore, si nous ne voulons pas considérer l'atome comme immobile, nous pouvons nous servir du centre de gravité de l'atome et de l'électron, et de la ligne d'univers qu'il décrit, pour fixer le système de référence. Dans ce système aussi, dont le choix est permis par le principe de relativité, l'action calculée pour notre électron ne jouerait plus le même rôle particulier que dans la mécanique du point matériel isolé. Si nous voulons malgré cela appliquer notre hypothèse fondamentale au cas de l'atome et de l'électron $\left(\text{en conservant pour } \frac{h}{2\pi} \text{ le signe } +, \text{ qui est le seul possible dans le cas du point matériel isolé}\right)$ en nous appuyant sur le caractère invariant de l'action, nous ferons une hypothèse comparable à celle qu'on introduit dans le problème de l'attraction de plusieurs points matériels, si l'on considère les forces comme fonctions des distances de ces points matériels deux à deux. Tandis que, pour deux points matériels, leur distance est la seule grandeur indépendante du système d'axes qui détermine complètement la position

relative des deux points et, par conséquent, leur attraction, nous pourrions, dans le cas de trois points matériels, faire intervenir, pour déterminer l'attraction, non seulement les distances mutuelles des points, mais aussi, par exemple, la surface du triangle qu'ils déterminent. En nous bornant aux distances, nous introduisons une nouvelle hypothèse, celle des forces centrales de Newton, très plausible, il est vrai, mais nullement exigée par des considérations d'invariance. De la même manière, notre hypothèse fondamentale qui s'impose par l'invariance dans le cas d'un point matériel isolé ne peut plus être considérée comme nécessaire au même titre dans le cas de l'atome et de l'électron.

Comme conclusion de cette introduction générale, je dois signaler expressément que je considère ce qui va suivre comme hypothétique et incomplet sur beaucoup de points. Notamment il y aura une lacune tant que le problème fondamental du rayonnement n'aura pas été traité en partant d'une hypothèse d'élément d'action. Les essais que j'ai tentés dans ce sens se sont heurtés jusqu'à présent à des difficultés essentielles.

De plus, le facteur numérique $2\pi$ introduit dans notre hypothèse fondamentale est hypothétique et a été choisi dans le but de rendre compte des phénomènes photo-électriques. Je dois signaler que certaines considérations qui m'ont été communiquées par M. Einstein conduiraient au contraire à le remplacer par le facteur numérique 4, conciliable aussi avec les phénomènes photo-électriques. Sont hypothétiques également certaines conséquences prévues par la théorie des rayons de Röntgen, tant qu'elles n'auront pas été vérifiées directement. Quant aux rayons cathodiques secondaires, on peut admettre que leur explication se confondra avec celle de l'effet photo-électrique que je crois avoir traité d'une manière satisfaisante au paragraphe 4, bien qu'ici encore il puisse y avoir des difficultés quantitatives considérables.

La concordance numérique de nos calculs avec la valeur de $h$ est en général surprenante, mais cependant pas complètement satisfaisante. J'aurais préféré pouvoir laisser mûrir davantage mes idées à ce sujet, si la réunion actuelle n'avait provoqué leur publication prématurée en me fournissant la possibilité de les soumettre à la critique des hommes les plus compétents. Je sens d'autant plus l'obligation de reconnaître à l'avance le peu de

sûreté de mes raisonnements que je n'ai, peut-être, pas introduit partout les restrictions nécessaires. En ce qui concerne la comparaison générale, par laquelle j'ai commencé ce paragraphe, entre les éléments d'énergie et l'élément d'action, je ne veux opposer que sous toutes réserves ma conception à celle d'autres savants qui se sont occupés beaucoup plus longtemps et plus profondément de ces questions et qui ont obtenu des résultats si importants en se plaçant uniquement au point de vue des éléments d'énergie.

## II. — THÉORIE DES RAYONS DE RÖNTGEN.

Aussitôt après la découverte de Röntgen, Schuster et Stokes en Angleterre et Wiechert en Allemagne ont développé la théorie d'après laquelle ces rayons seraient constitués par les pulsations électromagnétiques provoquées par l'arrêt des particules cathodiques. Cette théorie a trouvé récemment toute une série de confirmations remarquables, mais, en même temps, elle a subi une restriction non moins importante. Elle ne peut rendre compte que de la partie polarisée des rayons de Röntgen à laquelle se superpose une seconde partie non polarisée, la plus importante dans le cas des métaux denses, et que nous pouvons considérer comme un rayonnement propre ou une fluorescence de la substance qui constitue l'anticathode. On sait que la polarisation des rayons de Röntgen a été découverte par Barkla, aux importants travaux de qui nous devons aussi la connaissance du rayonnement propre et de ses propriétés caractéristiques dépendant de la matière qui l'émet. Les propriétés du rayonnement propre, qui ont été découvertes d'abord par Barkla pour les rayons de Röntgen secondaires, ont été étendues par J. Stark (1) aux rayons primaires.

Nous pouvons, d'après cela, nous représenter de la manière suivante les phénomènes dont est le siège l'anticathode d'un tube de Crookes. Les particules cathodiques incidentes sont arrêtées par la substance de l'anticathode en un temps fini. Le rayonnement électromagnétique correspondant se propage dans toutes les directions, mais avec une intensité variable d'une direction à l'autre. Il est complètement polarisé dans le plan qui passe par la direction

(1) *Physikal. Zeitschr.*, t. X, 1909, p. 579.

considérée et celle des rayons cathodiques. Le champ magnétique est perpendiculaire à ce plan et le champ électrique y est contenu. Pour nous conformer à la définition optique du plan de polarisation, nous devrions dire : « Le plan de polarisation des rayons de Röntgen est perpendiculaire au plan qui passe par la direction des rayons cathodiques. ».

Nous continuerons cependant, dans le paragraphe suivant relatif aux rayons $\gamma$, comme dans celui-ci, à nous exprimer comme nous venons de le faire.

Le choc des particules cathodiques excite, en même temps, les vibrations propres des électrons présents dans les atomes, avec des fréquences caractéristiques de ceux-ci. Ces vibrations propres n'ont aucune direction privilégiée : les ondes qui en résultent ne sont pas polarisées et se propagent avec la même intensité dans toutes les directions. Elles sont moins pénétrantes que les rayons polarisés.

L'énergie des rayons cathodiques n'est d'ailleurs pas épuisée par l'émission des ondes polarisées et du rayonnement propre ; la partie de beaucoup la plus importante de leur énergie se transforme en chaleur. Tandis que le mécanisme du rayonnement propre nous est inconnu et correspond à des phénomènes intra-atomiques, nous pouvons développer par la théorie électromagnétique le mécanisme d'émission des ondes polarisées. C'est de la considération de ces dernières que nous pouvons donc attendre des indications essentielles sur le phénomène de l'arrêt des électrons et sur sa durée.

On pourrait être tenté d'admettre que la polarisation incomplète des rayons de Röntgen tient à ce que les particules cathodiques ne conservent pas, pendant l'arrêt, leur trajectoire rectiligne, mais se meuvent en zigzag. Nous croyons pouvoir rejeter cette hypothèse. En effet, la partie non polarisée semble bien être d'une autre nature que la partie polarisée (dureté moindre, propriétés déterminées par la substance de l'anticathode) et, d'autre part, le rapport de l'énergie des rayons de Röntgen à celle des rayons cathodiques nous conduira à conclure que l'arrêt des particules cathodiques se fait sur un parcours moindre que les dimensions d'un atome et qu'il se produit d'un seul coup. Ceci semble justifier l'hypothèse que nous introduirons dans nos calculs d'une trajectoire rectiligne pendant l'arrêt.

Les confirmations qu'a trouvées la théorie des pulsations électromagnétiques reposent sur les faits suivants :

1° Comme le prévoit la théorie, le plan de polarisation des rayons de Röntgen passe effectivement par la direction des rayons cathodiques.

2° Les variations d'intensité de la partie polarisée avec la direction correspondent bien aux prévisions de la théorie. D'après celle-ci, la partie polarisée doit avoir une intensité nulle dans le prolongement de la direction des rayons cathodiques ($\varphi = 0$) et dans la direction opposée ($\varphi = \pi$), et, par suite, l'intensité totale doit avoir dans ces directions un minimum qu'on peut considérer comme représentant l'intensité du rayonnement propre.

Le maximum de l'intensité polarisée, et par conséquent aussi de l'intensité totale, se trouve dans une direction qui fait, avec celle du prolongement des rayons cathodiques, un angle $\varphi$ inférieur à $\frac{\pi}{2}$.

3° La dureté des rayons de Röntgen présente aussi une variation caractéristique en fonction de l'angle $\varphi$ : elle diminue quand $\varphi$ augmente. La théorie conduit à attribuer cette dureté variable à la partie polarisée, tandis que l'origine indiquée pour la partie non polarisée correspond, pour celle-ci, à une dureté et une intensité indépendantes de la direction. Les variations observées dans la durée de la partie polarisée se déduisent immédiatement de la fig. 15, tirée d'un travail publié antérieurement par moi sur ce sujet (¹). $O_1$ et $O_2$ représentent le commencement et la fin du parcours d'arrêt. La pulsation électromagnétique émise pendant l'arrêt se trouve à l'instant $t$ entre deux sphères, l'une de centre $O_1$ et de rayon $r_1 = ct$, l'autre de centre $O_2$ et de rayon $r_2 = c(t - \tau)$, où $\tau$ représente la durée de l'arrêt et $t = 0$ correspond au début de celui-ci. La pulsation comprise entre ces deux sphères a une épaisseur variable d'un point à l'autre ; l'épaisseur moyenne

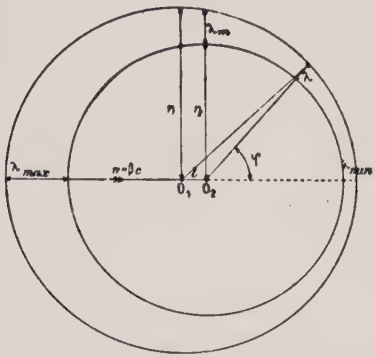
$$\lambda_m = c\tau \tag{1}$$

correspond à l'émission dans la direction normale (normale à la direction des rayons cathodiques et non au plan de l'anticathode);

(¹) *Phys. Zeitschr.*, t. X, 1909, p. 976. — W. Wien avait déjà fait remarquer (*Ann. d. Phys.*, t. XVIII, 1905, p. 999) que même dans le cas où les rayons cathodiques sont homogènes, les rayons de Röntgen ne peuvent pas l'être.

les épaisseurs minimum et maximum se trouvent dans les directions $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$. Comme la dureté des rayons de Röntgen doit être considérée comme variant en sens inverse de l'épaisseur de la pulsation, elle doit, conformément à l'expérience, augmenter quand $\varphi$ diminue. Ce fait a été observé par M. Friedrich (1) dans un travail récent exécuté sous la direction du professeur Röntgen

Fig. 15.




et basé sur la mesure de l'ionisation produite par les rayons. J. Stark avait été conduit antérieurement à la même conclusion par la méthode photographique. Friedrich trouve, par exemple, pour les azimuts $\varphi = 70°$, $103°$, $133°$ comme coefficients d'absorption dans le verre, respectivement, 5,6, 6,2, 6,54 $cm^{-1}$.

On doit, selon moi, considérer comme une preuve remarquable de la fécondité de la théorie des pulsations le fait qu'elle rend compte des variations de dureté au moyen d'une figure si simple.

Du travail de Friedrich, on peut déduire, pour le rapport du rayonnement total dans la direction de $\varphi = \frac{\pi}{2}$ au rayonnement obtenu par extrapolation pour la direction $\varphi = 0$, la valeur approximative

$$\frac{S_{\frac{\pi}{2}}}{S_0} = \frac{100}{70} \quad \text{ou} \quad \frac{S_{\frac{\pi}{2}} - S_0}{S_0} = \frac{30}{70}.$$

Puisque nous devons considérer $S_0$ comme l'intensité du rayonne

(1) *Diss. München*, 1912.

ment non polarisé et $S_{\frac{\pi}{2}} - S_0$ comme l'intensité du rayonnement polarisé émis dans la direction $\varphi = \frac{\pi}{2}$, on obtient

$$\frac{S_{pol.}}{S_{non\ pol.}} = \frac{3}{7}. \tag{2}$$

On passe facilement de l'intensité S (énergie du rayonnement par unité de surface dans une direction déterminée et à la distance $r$ de l'anticathode) à l'énergie totale E des rayonnements polarisé et non polarisé. Pour la partie non polarisée nous avons, puisque son intensité est la même dans toutes les directions,

$$E_{non\ pol.} = 4\pi r^2 S_{non\ pol.}. \tag{3}$$

Pour la partie polarisée, il faut tenir compte de la variation avec l'angle $\varphi$. On obtient ainsi (1) :

$$E_{pol.} = \frac{e^2 \dot{v}}{6\pi c^2} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{4}$$

où $e$ représente la charge d'une particule cathodique, $v$ sa vitesse, $\beta = \frac{v}{c}$, $\dot{v}$ l'accélération négative de l'arrêt, supposée constante au sens de la théorie de relativité. D'autre part, on a, pour la direction $\varphi = \frac{\pi}{2}$ (2),

$$\begin{aligned} S_{pol.} &= \frac{e^2 \dot{v}}{16\pi^2 c^2 r^2} \int_0^{\beta} (1-\beta^2)^{\frac{3}{2}} d\beta \\ &= \frac{e^2 \dot{v}}{16\pi^2 c^2 r^2} \beta \left(1 - \frac{\beta^2}{2} + \frac{3\beta^4}{40} + \dots\right). \end{aligned} \tag{5}$$

D'où, par comparaison de (4) et (5),

$$E_{pol.} = \frac{2}{3} 4\pi r^2 S_{pol.} \left(1 + \beta^2 + \frac{4}{5}\beta^4 + \dots\right), \tag{6}$$

de sorte que l'on obtient, à cause de l'équation (3), et en utilisant

(1) *Bayr. Akademie*, 1911, p. 1 : *Ueber die Struktur der γ-Strahlen*, équation (15).

(2) *Loc. cit.*, éq. (11), où $\dot{v}_0$ représente l'accélération désignée ici par $\dot{v}$.

la relation (2), dans le cas où $\beta = 0,4$

$$\frac{E_{pol.}}{E_{non\ pol.}} = \frac{2}{3}\frac{S_{pol.}}{S_{non\ pol.}}\left(1+\beta^2+\frac{4}{5}\beta^4+\ldots\right) = \frac{2}{7}\times 1,18.$$

Si $E_r = E_{pol.} + E_{non\ pol.}$ représente l'énergie totale des rayons de Röntgen, on a sensiblement

$$\frac{E_{pol.}}{E_r} = \frac{1}{4}. \tag{7}$$

Nous aurons besoin d'un second rapport : celui de l'énergie $E_r$ des rayons Röntgen à l'énergie $E_k$ des rayons cathodiques dont ils dérivent. Miss Edna Carter (1), en poursuivant l'application d'une méthode imaginée par M. Wien (2), a obtenu, pour les rayons cathodiques produits par une chute de potentiel de 59000 volts,

$$\frac{E_r}{E_k} = 1,07\times 10^{-3}.$$

Comme ce rapport, selon le même auteur, varie sensiblement comme la tension, on obtient, pour la chute de potentiel de 40000 volts qui correspond à $\beta = 0,4$ et qui est sensiblement celle utilisée par Friedrich, environ

$$\frac{E_r}{E_k} = \frac{2}{3}10^{-3} \tag{8}$$

Il résulte de (7) et (8) :

$$\frac{E_{pol.}}{E_k} = \frac{1}{6}10^{-3}. \tag{9}$$

Nous sommes en mesure maintenant de vérifier notre hypothèse fondamentale en l'appliquant à l'arrêt des particules cathodiques. Nous admettrons que l'énergie potentielle (affinité) de l'électron pour l'atome qu'il rencontre est négligeable par rapport à son énergie cinétique et nous aurons :

$$U = 0, \qquad \mathcal{K} = T, \tag{10}$$

(1) *Diss. Würzburg*, 1906.
(2) *Annalen der Physik*, t. XVIII, 1905, p. 991.

d'où, en vertu de notre hypothèse,

$$\int_0^\tau \mathrm{T}\,dt = \frac{h}{2\pi}.$$

Nous admettons une diminution uniforme de la vitesse

$$\frac{dv}{dt} = \dot{v} = \text{const.}$$

pendant la durée $\tau$ de l'arrêt, au sens ordinaire et non au sens du principe de relativité. Il en résulte :

$$dt = -\frac{dv'}{\dot{v}}, \qquad \tau = \frac{v}{\dot{v}}, \qquad \dot{v} = \frac{\beta c}{\tau}, \tag{11}$$

où $v$ est la vitesse initiale des particules cathodiques et $v'$ leur vitesse à un instant quelconque de l'arrêt. Notre hypothèse donne, en tenant compte de $\mathrm{T} = \frac{m}{2} v'^2$,

$$\int_0^\tau \mathrm{T}\,dt = \frac{m}{2\dot{v}} \int_0^v v'^2\,dv' = \frac{1}{3}\frac{m}{2} v^2 \frac{v}{\dot{v}} = \frac{h}{2\pi}.$$

Si nous remplaçons $\frac{v}{\dot{v}}$ par la durée $\tau$ de l'arrêt, et $\frac{mv^2}{2}$ par l'énergie initiale $E_k$ de la particule cathodique (la mesure calorimétrique de $E_k$ donne en fait l'énergie cinétique seule et non l'énergie potentielle électrostatique que conserve l'électron après l'arrêt), il vient :

$$E_k \tau = \frac{3h}{2\pi}. \tag{12}$$

Dans notre conception, cette équation détermine la durée $\tau$ de l'arrêt et par suite, d'après l'équation (1), la dureté moyenne des rayons de Röntgen polarisés. $\tau$ est d'autant plus petit, et par suite la dureté d'autant plus grande, que la vitesse et l'énergie cinétique des rayons cathodiques sont plus grandes. J'ai déjà indiqué au paragraphe 1 le caractère paradoxal de ce résultat.

La quantité d'énergie émise sous forme de pulsation polarisée dépend aussi du temps d'arrêt $\tau$. D'après (4) et (11), on a

$$E_{\text{pol.}} = \frac{e^2}{6\pi c\tau} \frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

et en tenant compte de l'équation (12) :

$$\frac{E_{pol.}}{E_k} = \frac{e^2}{9hc}\frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{13}$$

Comparons cette valeur déduite de notre hypothèse avec la valeur expérimentale (9). On obtient pour

$$h = 6{,}55 \times 10^{-27}, \qquad e = \sqrt{4\pi}\,4{,}7 \times 10^{-10}, \qquad \beta = 0{,}4$$

[les formules (4) et (5) étant écrites en unités rationnelles de Lorentz] à partir de l'équation (13) :

$$\frac{E_{pol.}}{E_k} = 1{,}7 \times 10^{-4} \tag{14}$$

en assez bonne concordance avec la valeur expérimentale $1{,}7 \times 10^{-4}$, déduite de l'équation (9).

Nous pouvons encore mettre cette vérification de notre hypothèse sous une autre forme en substituant dans (13) la valeur expérimentale pour le rapport des énergies et en calculant la valeur qui en résulte pour la constante $h$ :

$$h = \frac{e^2}{9c}\frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \times 6 \times 10^{3}.$$

Pour $\beta = 0{,}4$ et pour la valeur indiquée de $e$, il vient

$$h = 10{,}6 \times 10^{-27}. \tag{15}$$

On doit considérer cette valeur comme en bon accord avec la valeur de Planck, $h = 6{,}55 \times 10^{-27}$, étant donné que notre calcul comporte de nombreuses incertitudes, dont les suivantes :

1° Les recherches de Miss Carter et de W. Friedrich ne sont pas immédiatement comparables, ayant été effectuées au moyen de tubes différents et sous l'influence de tensions différentes. Dans un travail antérieur présenté à l'Académie de Munich et cité déjà, j'ai utilisé, au lieu du nombre de Miss Carter, les valeurs plus élevées données par Wien pour $\frac{E_r}{E_k}$ et au lieu du nombre de Friedrich la valeur plus petite calculée d'après Bassler (1) pour $\frac{E_{pol.}}{E_r}$.

(1) *Annalen der Physik*, t. XXVIII, 1909, p. 808.

Je crois plus certain le résultat de Friedrich parce qu'il a été obtenu plus directement que celui de Bassler. Les hypothèses faites dans mon premier travail s'écartaient aussi de celles admises ici : au lieu de l'intégrale de temps de l'énergie cinétique, j'employais le produit de $E_k$ par $\tau$ et je le posais égal à $h$ au lieu de $\frac{3h}{2\pi}$ comme dans l'équation (12). J'ai déjà signalé au paragraphe 1 l'incertitude sur le facteur numérique. On peut remarquer que l'accord numérique entre les valeurs calculées et observées pour le rapport des énergies devient meilleur si l'on remplace dans notre hypothèse fondamentale $\frac{h}{2\pi}$ par $\frac{h}{4}$. D'un autre côté, la concordance numérique peut aussi être obtenue en faisant l'hypothèse, très plausible, que la vitesse des rayons cathodiques au moment de leur absorption et de la production des rayons de Röntgen est plus faible que leur vitesse initiale calculée à partir de la différence de potentiel sous laquelle ils sont produits.

2° Nous avons introduit dans le calcul l'hypothèse d'une diminution uniforme de la vitesse pendant l'arrêt et obtenu ainsi le facteur numérique 3 dans l'équation (12). Si nous avions remplacé cette hypothèse par celle d'une diminution uniforme de la force vive, ce facteur aurait été remplacé par 2. Si nous posons

$$\frac{d\mathrm{T}}{dt} = -\dot{\mathrm{T}} = \text{const.}, \qquad \tau = \frac{\mathrm{T}}{\dot{\mathrm{T}}},$$

il vient

$$\int_0^{\tau} \mathrm{T}\,dt = \frac{1}{\dot{\mathrm{T}}} \int_0^{\mathrm{T}} \mathrm{T}\,d\mathrm{T} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{T}^2}{\dot{\mathrm{T}}} = \frac{1}{2}\mathrm{T}\tau.$$

Toutes les hypothèses de ce genre sont naturellement aussi arbitraires les unes que les autres : j'ai adopté celle d'une diminution uniforme de la vitesse parce qu'elle conduit à la formule simple (4) pour l'énergie de la pulsation.

Il faut signaler aussi la distinction suivante : dans les équations (4) et (5) le ralentissement $\dot{v}$ est rapporté à un système d'axes par rapport auquel la vitesse instantanée de l'électron est nulle ; au contraire, dans les équations (11) et (12), il est rapporté à un système lié à l'atome rencontré. Cette distinction, qui est liée à la variation de la masse avec la vitesse, est sans importance pour les valeurs de $\beta$ inférieures à $\frac{1}{3}$, de même que la distinction entre

l'énergie cinétique $T = \frac{1}{2} mv^2$ que nous avons introduite et l'expression exacte fournie par la théorie de la relativité

$$T = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right).$$

3° Il semble légitime de négliger, comme nous l'avons fait, l'énergie potentielle U par rapport à l'énergie cinétique T. L'énergie potentielle, que nous pouvons considérer comme l'énergie d'attraction de l'électron par l'atome, correspond vraisemblablement à une différence de potentiel de quelques volts (*voir* § V) négligeable devant les 40000 volts qui correspondent à l'énergie cinétique.

On pourrait aussi se demander pourquoi nous n'introduisons pas pour $\mathcal{H}$ la valeur

$$\mathcal{H} = m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}$$

à laquelle conduit, d'après le paragraphe I, la mécanique de relativité pour le point matériel isolé. Une telle hypothèse ne rendrait pas compte des faits et ne conduirait pas à la loi qualitative d'après laquelle la dureté des rayons de Röntgen augmente avec la vitesse des rayons cathodiques. Si l'on désigne par $\mathcal{H}_0$ la valeur du potentiel cinétique qui correspond au repos et par $\mathcal{H}_\beta$ la valeur qui correspond à la vitesse $\beta$, la différence

$$\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_\beta = m_0 c^2 (1 - \sqrt{1-\beta^2})$$

se confond sensiblement, aux vitesses considérées, avec notre énergie cinétique $T = \frac{m_0}{2} v^2$, de sorte que l'introduction de cette différence à la place de $\mathcal{H}$ dans notre énoncé fondamental conduirait aux mêmes conséquences que notre calcul. Le fait qu'on devrait introduire cette différence et non la valeur totale de $\mathcal{H}_\beta$ doit tenir à ce fait que l'électron conserve après l'arrêt l'énergie $m_0 c^2$ qui correspond à sa masse $m_0$ et qui est, pour la plus grande partie, son énergie électrostatique.

La vérification de notre hypothèse fondamentale par l'intermédiaire du rapport des énergies $\frac{E_{pot}}{E_k}$ est relativement indirecte et tient à ce fait que, d'après la théorie des pulsations, le rapport des énergies varie avec la durée de l'arrêt. La vérification serait beau-

coup plus directe si l'on pouvait atteindre la durée $\tau$ elle-même, ou, ce qui revient au même, d'après l'équation (1), l'épaisseur $\lambda$ de la pulsation par des mesures de diffraction et comparer la valeur ainsi obtenue avec celle qui résulte de l'équation (12). On devrait avoir ainsi, d'après notre hypothèse,

$$\lambda = c\tau = \frac{3ch}{2\pi E_k}. \tag{16}$$

Pour $\beta = 0,4$, ceci donne pour l'épaisseur de pulsation des rayons de Röntgen polarisés

$$\lambda = 1,5 \times 10^{-9}.$$

La longueur $l$ du parcours d'arrêt, c'est-à-dire la distance $O_1O_2$ de la figure 15, se déduit du temps $\tau$, dans l'hypothèse du ralentissement uniforme, par la formule

$$l = v\frac{\tau}{2} = \beta\frac{c\tau}{2} = \beta\frac{\lambda}{2},$$

et, par conséquent, pour $\beta = 0,4$ et $\lambda = 1,5.10^{-9}$,

$$l = 3.10^{-10}.$$

Ce parcours est inférieur aux dimensions moléculaires ($10^{-8}$). Sa valeur n'est donc pas en contradiction avec l'hypothèse qui considère l'arrêt d'une particule cathodique comme résultant d'un seul choc moléculaire. Les considérations suivantes semblent justifier cette hypothèse. Supposons que l'énergie $E_k$ de la particule cathodique soit dissipée, au lieu d'un seul choc, par parties égales dans $n$ chocs successifs et cherchons la durée de chacun de ceux-ci en appliquant notre hypothèse de l'élément d'action. Il résulte de l'allongement du temps d'arrêt et, par suite, du ralentissement moins rapide, une diminution de l'énergie rayonnée dans le rapport $\frac{1}{n^2}$ environ. Ce faible rayonnement ne serait pas conciliable avec les mesures de Wien-Carter.

Notre théorie des éléments d'action conduit à quelques conséquences remarquables qui méritent une confirmation expérimentale. D'après l'équation (16), la dureté des rayons de Röntgen polarisés doit être indépendante de la substance de l'anticathode et déterminée de manière universelle par la vitesse des rayons

cathodiques. Il en est de même, d'après (13), pour l'énergie des rayons polarisés. En fait, pour le charbon, l'émission totale est faible et la polarisation relativement forte, tandis que, pour le platine, l'émission totale est intense et la polarisation relativement faible. Ce fait s'accorde qualitativement avec notre conséquence théorique de l'égalité des énergies rayonnées par le platine et le charbon sous forme de rayons polarisés. La théorie ne pourra cependant être considérée comme satisfaisante que si ses conséquences sont vérifiées aussi quantitativement. Des recherches à ce sujet sont en préparation dans mon laboratoire.

Je donnerai enfin quelques remarques historiques pour montrer plus clairement l'opposition entre les points de vue des éléments d'énergie et de l'élément d'action. M. W. Wien (1) a entrepris en 1905 ses mesures du rapport $\frac{E_r}{E_k}$ dans le but d'en tirer des indications sur l'épaisseur $\lambda$ des pulsations en s'appuyant sur la théorie électromagnétique. En 1907, il tenta (2), en même temps que J. Stark (3), de prévoir cette épaisseur par des considérations toutes différentes tirées de la théorie du rayonnement. On considère l'énergie $E_k$ des rayons cathodiques (primaires ou secondaires) comme un quantum d'énergie $\varepsilon$ et l'on applique la relation de Planck, $\varepsilon = h\nu$; on considère la fréquence $\nu$ ainsi déterminée comme correspondant aux rayons de Röntgen. Comme $\nu = \frac{c}{\lambda}$ et $\varepsilon = E_k$, il vient

$$\lambda = \frac{ch}{E_k}. \tag{17}$$

Il n'y a donc aucune relation entre les deux procédés employés successivement par M. Wien pour calculer $\lambda$ : ils semblent s'exclure mutuellement, au contraire. On a pu voir, dans ce qui précède, qu'on peut les unir par la substitution des éléments d'action aux éléments d'énergie. Nous avons utilisé une formule purement électromagnétique pour calculer l'énergie des rayons de Röntgen polarisés. Il intervient dans cette formule (4) une grandeur indéterminée, le ralentissement $\dot{v}$ ou la durée $\tau$ de l'arrêt. La théorie

(1) *Ann. der Phys.*, t. X, 1905, p. 991.
(2) *Göttinger Nachr.*, 1907.
(3) *Phys. Zeitschrift*, t. VIII, 1907, p. 881.

électromagnétique ne peut rien nous apprendre sur ce point qui fait intervenir la molécule rencontrée. Ici intervient la théorie du rayonnement par l'intermédiaire des éléments d'action. Elle nous permet de déterminer $\tau$ au moyen de l'équation (2) et d'aboutir pour $\lambda$ à l'expression (16), qui ne diffère de (17) que par un facteur numérique sans importance. La théorie électromagnétique des rayons de Röntgen se trouve ainsi complètement précisée, pour la première fois, grâce à l'intervention de la théorie du rayonnement. Par exemple, on obtient ainsi l'énergie des rayons de Röntgen polarisés comme fonction définie du rapport $\beta$ de la vitesse des rayons cathodiques à celle de la lumière ; d'après l'équation (13), puisque $E_k$ est proportionnel à $\beta^2$, l'énergie rayonnée se trouve proportionnelle à la quatrième puissance de $\beta$, tandis que la formule (4), basée uniquement sur la théorie électromagnétique, laisse indéterminée la fonction de $\beta$, à cause de la présence de l'accélération $\dot{v}$. La théorie du rayonnement et la théorie électromagnétique se complètent ainsi au lieu de s'exclure mutuellement. Il n'est nullement nécessaire de renoncer à la théorie des pulsations électromagnétiques pour appliquer la notion des éléments d'action au phénomène d'arrêt des rayons cathodiques. Il semble difficile d'ailleurs de renoncer à la théorie des pulsations si l'on veut rendre compte des variations de dureté et d'intensité des rayons de Röntgen.

Il en est autrement quand on se place au point de vue des éléments d'énergie. On considérera que le quantum d'énergie $\varepsilon = E_k$ se transforme en rayons de Röntgen de fréquence $\nu = \frac{E_k}{h}$ ou de longueur d'onde $\frac{c}{\nu}$ sans rien pouvoir dire sur la distribution de cette énergie dans l'espace. Il semble difficile aussi de ne pas supposer que le quantum indivisible se retrouve entièrement sous forme de rayons de Röntgen. Ceci est en opposition formelle avec les expériences de Wien-Carter. L'énergie totale des rayons de Röntgen ne représente d'après (8) que la $\frac{2}{3000}$ partie environ de l'énergie des rayons cathodiques et les rayons polarisés n'en représentent que la $\frac{1}{6000}$ partie. L'émission des rayons de Röntgen ne se fait donc certainement pas par quanta d'énergie; l'absorption d'énergie des rayons cathodiques semble bien, au contraire, se faire par éléments d'action.

### III. — THÉORIE DES RAYONS $\gamma$.

Le développement des théories de la radioactivité a rendu très vraisemblable que la même relation existe entre les rayons $\beta$ et $\gamma$ qu'entre les rayons cathodiques et les rayons de Röntgen polarisés. La différence consiste seulement en ceci que, dans le cas de l'émission des rayons $\beta$, il s'agit d'une accélération de l'électron et d'un ralentissement, au contraire, dans le cas de l'arrêt des rayons cathodiques : de plus, la très grande vitesse des rayons $\beta$ oblige à introduire de manière plus précise la variabilité de la masse et la théorie de relativité. Les résultats essentiels de la théorie des pulsations et les formules principales du paragraphe précédent restent applicables. Remarquons que les rayons $\gamma$ doivent être considérés comme polarisés dans le plan qui passe par la direction du rayonnement et la direction d'émission de la particule $\beta$ correspondante, du moins si l'on suppose que l'émission des rayons $\beta$ ne s'accompagne d'aucun rayonnement propre appréciable. On doit naturellement considérer que cette polarisation ne peut se manifester expérimentalement, puisque les particules $\beta$ sont émises indifféremment dans toutes les directions.

D'après l'équation (4) du paragraphe précédent, nous avons, pour l'énergie d'une pulsation $\gamma$ (abstraction faite d'un rayonnement propre possible),

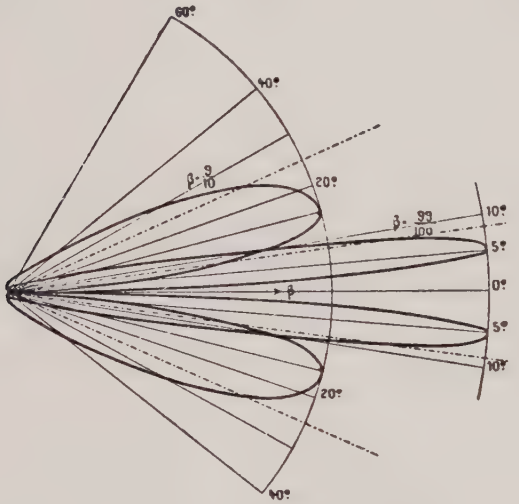
$$(1) \qquad E_\gamma = \frac{e^2}{6\pi c^2} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Cette théorie électromagnétique des rayons $\gamma$ a trouvé tout récemment une confirmation remarquable dans l'étude des fluctuations du courant d'ionisation produit par les rayons $\gamma$. Egon von Schweidler (1), à qui est due la découverte des fluctuations radioactives, avait fait remarquer que la mesure de ces fluctuations pouvait permettre de trancher entre la théorie corpusculaire et la théorie électromagnétique des rayons $\gamma$. Edgar Meyer (2), après avoir effectué ces mesures, conclut que, pour la distribution de

(1) *Physikalische Zeitschrift*, t. XI, 1910, p. 225.
(2) *Sitzungsber. d. Berliner Akademie*, t. XXXII, 1910, p. 647.

leur énergie, les rayons $\gamma$ se comportaient à peu près comme le voulait la théorie corpusculaire. A ce moment, en examinant de plus près la théorie du rayonnement électromagnétique qui accompagne l'émission de rayons $\beta$ très rapides (¹), j'ai trouvé que ce rayonnement est limité à un cône de petite ouverture autour de la direction des rayons $\beta$, de telle sorte qu'une très petite fraction seulement de l'énergie est rayonnée à l'extérieur de ce cône. Si l'on porte dans chaque direction une longueur proportionnelle à l'énergie du rayonnement correspondant, on obtient une surface de révolution piriforme qui entoure la direction du rayon $\beta$ (*fig.* 16); il résulte de la nature transversale du rayonnement

Fig. 16.




qu'aucune énergie n'est émise dans la direction des rayons $\beta$ eux-mêmes ni dans la direction opposée. Le corps de révolution est par conséquent creux. Il est d'autant plus allongé que la vitesse de la particule $\beta$ est plus grande, comme l'indique la figure faite pour $\beta = \frac{9}{10}$ et $\beta = \frac{99}{100}$. Pour les grandes vitesses de l'électron qui émet, le rayonnement électromagnétique prend par conséquent

(¹) *Sitzungsber. d. Münchener Akademie*, 1911, p. 1

le caractère d'un projectile lumineux de Newton, d'autant plus que la vitesse de la particule $\beta$ est plus voisine de celle de la lumière.

Des mesures plus précises qu'il a entreprises récemment sur les fluctuations, Edgar Meyer a conclu que les rayons $\gamma$ ont probablement ce caractère de rayonnement piriforme d'ouverture angulaire finie, mais petite. Le travail de Meyer paraîtra prochainement dans les *Annalen der Physik*, mais je lui suis très reconnaissant de m'avoir autorisé à utiliser ici ses résultats. Le dispositif expérimental est le suivant : Deux condensateurs à plateaux de mêmes dimensions sont placés à côté l'un de l'autre et soumis à l'action ionisante des rayons $\gamma$ émis par un échantillon de radium. Les condensateurs sont reliés à un électromètre de manière que les courants qui les traversent puissent tantôt s'ajouter et tantôt se retrancher. Désignons par $\varepsilon_{++}$ et $\varepsilon_{+-}$ les fluctuations correspondantes. Si les causes qui produisent l'ionisation dans les deux condensateurs sont complètement indépendantes (émission purement corpusculaire), on doit avoir $\varepsilon_{++} = \varepsilon_{+-}$ et par suite $\frac{\varepsilon_{++}}{\varepsilon_{+-}} = 1$. Si ces causes étaient au contraire complètement connexes (rayonnement uniforme dans toutes les directions), on aurait $\varepsilon_{+-} = 0$ et par suite $\frac{\varepsilon_{++}}{\varepsilon_{+-}} = \infty$. Si enfin le rayonnement a le caractère piriforme indiqué, il y a des rayons $\gamma$ qui traversent un seul des deux condensateurs, et d'autres qui agissent dans les deux simultanément. Il n'y a donc qu'une connexité partielle entre les deux courants d'ionisation, et l'on doit avoir $\varepsilon_{+-} < \varepsilon_{++}$ ou

$$1 < \frac{\varepsilon_{++}}{\varepsilon_{+-}} < \infty.$$

Meyer trouve pour ce quotient par exemple la valeur 2,3, lorsque l'un des condensateurs est vu du point où se trouve le radium sous un angle égal environ à arc tang $\frac{1}{2} = 26°$. On peut évidemment déduire l'ouverture angulaire de la surface piriforme de rayonnement à partir de la connaissance de cet angle et du rapport $\frac{\varepsilon_{++}}{\varepsilon_{+-}}$.

Le grand avantage de la méthode des fluctuations est qu'elle permet de conclure à la connexité causale plus ou moins grande

de deux phénomènes sans qu'il soit nécessaire de connaître la nature du rayonnement ni le mécanisme de l'ionisation. La connexité partielle obtenue par Meyer ne semble laisser place à aucune autre hypothèse que celle d'un rayonnement produit par l'émission (ou l'absorption?) de particules β de très grande vitesse.

La structure dont il vient d'être question pour les rayons γ est en réalité indépendante de toute hypothèse sur la manière dont varie la vitesse de la particule β pendant l'émission, et n'intervient par conséquent pas de manière essentielle dans notre sujet. Il était cependant nécessaire d'insister un peu sur la structure des rayons γ pour augmenter la confiance dans l'exactitude de la théorie électromagnétique et réfuter les objections toujours renouvelées contre elles, en particulier par un physicien aussi bien informé que M. Bragg.

Alors que la structure des rayons γ, c'est-à-dire la distribution de leur énergie entre les diverses directions, dépend essentiellement de la vitesse atteinte par la particule β pendant leur émission, leur intensité, c'est-à-dire la quantité totale d'énergie qu'ils représentent, fait intervenir l'accélération de la particule β, c'est-à-dire la durée du phénomène d'émission.

D'après l'équation (4) du paragraphe précédent, nous avons, pour l'énergie d'une pulsation γ (abstraction faite d'un rayonnement propre possible de l'atome) :

$$E_\gamma = \frac{e^2 \dot{v}}{6\pi c^3} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

L'énergie de la particule β correspondante s'obtient par l'expression que donne la théorie de relativité pour l'énergie cinétique d'une particule

$$(2) \qquad E_\beta = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}(1-\sqrt{1-\beta^2}) = (m-m_0)c^2,$$

où $m_0$ est la masse initiale et $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ la masse transversale de l'électron pour la vitesse $\beta c$. C'est cette énergie qui se trouve transformée, sur le parcours de la particule β, en énergie d'ionisation ou en chaleur, et qui est mesurée comme énergie des rayons β. Elle est plus petite que l'énergie totale de la particule β émise par

l'atome de radium et en diffère par l'énergie de la particule au repos, égale, d'après la théorie de relativité, à $E_0 = m_0 c^2$.

$E_0$ est l'énergie que conserve l'électron quand il a perdu sa vitesse à la suite des chocs : elle se compose de l'énergie électrostatique et de l'énergie potentielle des pressions de Poincaré. L'énergie totale de la particule $\beta$ est donc

$$E = E_\beta + E_0 = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{3}$$

On déduit de (1) et de (2),

$$\frac{E_\nu}{E_\beta} = \frac{e^2 \dot{\nu}}{6\pi c^3 m_0} \frac{\beta}{1-\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{4}$$

Cette formule contient tout ce que peut donner la théorie électromagnétique au sujet du rapport des énergies émises sous forme de rayons $\beta$ et $\gamma$. L'accélération qui y figure est inconnue, aussi bien comme valeur numérique que comme fonction de $\beta$.

Pour combler cette lacune, nous allons exprimer $\dot{v}$ en fonction de la durée d'émission $\tau$. Comme au paragraphe précédent, $\dot{v}$ représente l'accélération mesurée dans un système de référence par rapport auquel l'électron a une vitesse nulle à l'instant considéré (accélération propre) et supposée constante.

La force agissante est par suite $m_0 \dot{v}$, et son intégrale de temps pendant l'émission a pour valeur $m_0 \dot{v}\tau$. Cette intégrale est égale d'ailleurs à l'impulsion

$$m v = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Donc

$$\dot{v}\tau = \frac{\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{5}$$

D'où, en tenant compte de (4),

$$\frac{E_\nu}{E_\beta} = \frac{e^2}{6\pi m_0 c^3 \tau} \frac{\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}(1-\sqrt{1-\beta^2})}. \tag{6}$$

Pour aller plus loin dans le développement de cette formule, il faut introduire l'hypothèse des d'éléments d'action. L'émission de la particule $\beta$ doit correspondre à une *action* $\frac{h}{2\pi}$. Pour calculer

cette action, nous poserons comme dans le paragraphe précédent $\mathcal{H} = E\beta$; nous supposerons par là que l'énergie potentielle (affinité) de l'atome par rapport à l'électron est négligeable et que l'énergie cinétique est égale à $E\beta$. Il vient donc

$$(7) \qquad \int_0^\tau E\beta\, dt = m_0 c^2 \left( \int \frac{dt}{\sqrt{1-\beta^2}} - \tau \right) = \frac{h}{2\pi}.$$

Pour le calcul de cette intégrale, nous devons tenir compte de la relation entre $\beta$ et $t$ qui résulte de l'hypothèse d'une accélération propre constante. La force agissante a pour valeur, dans le système immobile par rapport à l'électron,

$$m_0 \dot{v},$$

et dans le système lié à l'atome de radium

$$m_{\text{long.}} \frac{dv}{dt} = \frac{m_0 c}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{d\beta}{dt},$$

d'où

$$dt = \frac{c}{\dot{v}} \frac{d\beta}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Donc

$$\int_0^\tau \frac{dt}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{c}{\dot{v}} \int_0^\beta \frac{d\beta}{(1-\beta^2)^2} = \frac{c}{2\dot{v}} \left( \frac{\beta}{1-\beta^2} + \frac{1}{2} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} \right),$$

ou, en tenant compte de (5) et de (7),

$$(8) \qquad \int_0^\tau E\beta\, dt = \frac{m_0 c^2 \tau}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{2\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 2 \right)$$

$$= \frac{1}{2} E\beta\tau + \frac{m_0 c^2 \tau}{2} \left( \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{2\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right).$$

Cette dernière expression s'obtient en utilisant l'équation (2).

L'action est donc égale principalement au demi-produit du temps $\tau$ d'émission par l'énergie $E\beta$, le second terme étant négligeable par rapport au premier pour les valeurs de $\beta$ voisines de l'unité. Il résulte de (7) et de (8)

$$(9) \qquad E\beta\tau = \frac{h}{\pi b} \qquad \text{avec} \qquad b = 1 + \frac{m_0 c^2}{E\beta} \left( \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{2\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right).$$

Il résulte de là que, plus l'énergie émise $E\beta$ est grande, plus la

durée $\tau$ de l'émission est courte; plus les rayons $\beta$ sont durs et pénétrants, plus sont durs les rayons $\gamma$ qui les accompagnent. J'ai signalé dans l'Introduction l'aspect paradoxal de ces résultats.

En introduisant dans l'équation (16) du paragraphe précédent la valeur de $\tau$ définie par (9), on obtient

$$\frac{E_\gamma}{E_\beta} = \frac{e^2}{6ch}\,\frac{\beta^2 b}{1-\beta^2}. \tag{10}$$

Le rapport des énergies se trouve ainsi déterminé de manière complète au point de vue de sa valeur numérique et de sa variation avec $\beta$. Pour les petites valeurs de $\beta$, pour lesquelles on a $b=\frac{2}{3}$, l'équation (10) se confond naturellement avec l'équation (13) du paragraphe précédent.

Nous allons calculer cette valeur pour $\beta=0,78$ et $\beta=0,92$ qui correspondent aux rayons $\beta$, malheureusement peu homogènes du radium E et de l'uranium X. Avec $e=\sqrt{4\pi}.\,4,7\times10^{-10}$ et $h=6,55\times10^{-27}$, il vient :

Pour

$$\beta=0,78\,(\mathrm{Ra\,E}),\qquad \frac{E_\gamma}{E_\beta}=\frac{1}{400},$$

$$\beta=0,92\,(\mathrm{Ur\,X}),\qquad \frac{E_\gamma}{E_\beta}=\frac{1}{100}.$$

On possède, pour ces mêmes substances, des données expérimentales d'où l'on peut déduire le rapport des énergies des rayons $\gamma$ et $\beta$. Je m'appuierai sur des mesures de H. W. Schmidt qui a bien voulu m'en communiquer par lettre les résultats avec de précieuses explications. Schmidt (1) obtient pour les rapports des pouvoirs ionisants $E_{\beta'}$ et $E_{\gamma'}$ des rayons $\gamma$ et $\beta$ mesurés dans la même chambre d'ionisation :

Pour Ra E,

$$\frac{E_{\gamma'}}{E_{\beta'}}=1,6\times10^{-4};$$

pour Ur X,

$$\frac{E_{\gamma'}}{E_{\beta'}}=10^{-3}.$$

Si l'épaisseur de la chambre d'ionisation est petite par rapport

(1) *Phys. Zeitschr.*, t. VIII, 1907, p. 361.

au parcours des rayons $\gamma$ et $\beta$, les énergies absorbées pour l'ionisation sont proportionnelles à $E_\gamma$ et $E_\beta$ de la manière suivante :

$$E_{\gamma'} = k\nu_\gamma E_\gamma, \qquad E_{\beta'} = k\nu_\beta E_\beta.$$

Le coefficient $k$ dépend de l'appareil d'ionisation, $\nu_\gamma$ et $\nu_\beta$ sont les coefficients d'absorption des rayons par le gaz ionisé. Il vient

$$\frac{E_\gamma}{E_\beta} = \frac{\nu_\beta}{\nu_\gamma}\frac{E_{\gamma'}}{E_{\beta'}}.$$

Pour RaE, on a, d'après Schmidt (1) $\frac{\nu_\beta}{\nu_\gamma} = 50$ et pour UrX, d'après Soddy (2), environ $\frac{\nu_\beta}{\nu_\gamma} = 100$. D'où :

Pour RaE,

$$\frac{E_\gamma}{E_\beta} = \frac{1}{125};$$

pour UrX,

$$\frac{E_\gamma}{E_\beta} = \frac{1}{10}.$$

En comparant ces valeurs à celles qui ont été prévues par la théorie, on ne peut guère conclure à une concordance numérique; on doit cependant reconnaître que notre hypothèse des éléments d'action rend compte de l'ordre de grandeur et du sens de la variation avec la vitesse des deux rapports d'énergie. Sous une autre forme, les valeurs déduites pour $h$ de l'équation (10), en y introduisant les valeurs observées du rapport $\frac{E_\gamma}{E_\beta}$, bien que n'étant pas satisfaisantes, sont cependant de l'ordre de grandeur voulu. On trouve :

Pour RaE, avec $\frac{E_\gamma}{E_\beta} = \frac{1}{125}$,

$$h = 2.10^{-27};$$

pour UrX, avec $\frac{E_\gamma}{E_\beta} = \frac{1}{10}$,

$$h = 0{,}6.10^{-27}.$$

---

(1) *Ann. der Phys.*, t. XXIII, 1907, p. 67.
(2) Soddy (et Russell), *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 620.

Comme on l'a remarqué au paragraphe précédent, la vérification de notre hypothèse par l'intermédiaire du rapport des énergies $\frac{E_\gamma}{E_\beta}$ est très indirecte. Ce rapport intervient pour remplacer la durée d'émission $\tau$ à laquelle il est lié par la relation (6). Il serait beaucoup plus direct de déterminer l'épaisseur $\lambda = c\tau$ des pulsations et par suite la durée $\tau$ de l'émission au moyen d'expériences de diffraction qui, malheureusement, ne paraissent pas réalisables actuellement. La théorie fournit d'après l'équation (9) :

$\lambda = 2.10^{-10}$ pour RaE, $\lambda = 6.10^{-11}$ pour UrX.

Les mêmes remarques qu'au paragraphe précédent peuvent être faites sur l'incertitude de nos calculs :

1° Les données expérimentales sont peu précises, spécialement en raison de l'inhomogénéité des rayons $\beta$. J'ai dû renoncer à faire intervenir les rayons trop hétérogènes du RaC. S'il existe à côté des rayons $\gamma$ comparables aux rayons de Röntgen polarisés, un rayonnement propre, le fait que nous l'avons négligé doit également fausser nos résultats. De plus, la vitesse initiale des rayons $\beta$ que nous devons introduire dans notre formule, peut être plus grande que la vitesse mesurée $\beta = 0,78$ ou $\beta = 0,92$ après diminution possible par suite de l'ionisation produite. S'il en est ainsi, les rapports d'énergies que nous avons calculés doivent être trop faibles.

2° Nous avons admis, ce qui, naturellement, est arbitraire, une accélération constante (dans le sens du principe de relativité) pendant l'émission de la particule $\beta$. Pour d'autres hypothèses, par exemple celle d'un accroissement uniforme de l'énergie cinétique, nous obtiendrions des coefficients numériques différents.

3° L'incertitude la plus importante tient à la forme sous laquelle nous avons appliqué l'hypothèse fondamentale dans laquelle (abstraction faite de la faible énergie potentielle relative de l'atome de radium et de l'électron) nous avons posé $\mathcal{K} = E_\beta$, énergie cinétique de la particule $\beta$. Dans mon premier travail sur cette question, j'avais pris au contraire $\mathcal{K}$ égal à l'énergie totale E de l'équation (3) qui représente l'énergie emportée de l'atome par la particule $\beta$, et qui contient l'énergie $E_0$ de la particule au repos en outre de l'énergie cinétique $E_\beta$. Dans ce cas, la durée d'émis-

sion $\tau$ et l'épaisseur correspondante $c\tau$ de la pulsation deviennent plus faibles et l'on obtient pour $h$ à partir des valeurs expérimentales du rapport des énergies, au moyen d'une équation analogue à (10),

$$h = 12 \cdot 10^{-27} \text{ pour RaE}, \qquad h = 1{,}7 \cdot 10^{-27} \text{ pour UrX}.$$

Ces valeurs s'écartent à peu près autant de la valeur réelle de $h$ que celles calculées précédemment, de sorte que nous ne pouvons déduire de là aucune raison de préférer l'une ou l'autre des deux manières d'appliquer notre hypothèse.

Une question intéressante a été posée par W. Wien, concernant l'application de notre hypothèse au phénomène d'émission des rayons $\alpha$. Il n'est pas douteux, au point de vue théorique, que l'émission des rayons $\alpha$ doit s'accompagner de pulsations électromagnétiques analogues aux rayons $\gamma$, mais leur dureté et leur intensité sont inconnues tant que nous ne savons rien sur le mécanisme d'émission des particules $\alpha$. Si nous appliquons ici encore notre hypothèse, la dureté de ces rayons $\gamma$ est déterminée par l'équation analogue à (9)

$$E_\alpha \tau = \frac{3h}{2\pi}. \tag{9a}$$

La quantité $b$ de l'équation (9) est ici égale à $\frac{2}{3}$ parce que la vitesse des particules $\alpha$ est petite par rapport à $c$. L'intensité des rayons est donnée par l'équation analogue à (10)

$$\frac{E_\gamma}{E_\alpha} = \frac{4 e^2 \beta^2}{9 c h} \tag{10a}$$

avec $b = \frac{2}{3}$, $\beta^2$ très petit par rapport à l'unité et $2e$ au lieu de $e$ à cause de la double charge des particules $\alpha$.

Il en résulte que ce rayonnement $\gamma$ devrait être extraordinairement pénétrant [équation (9a)] et moyennement intense [équation (10a)].

Il importe de remarquer à ce sujet que, si l'on considère comme légitime l'application de notre hypothèse à l'émission et à l'absorption d'électrons, il n'en résulte pas nécessairement qu'on puisse l'appliquer à l'émission de matière pondérable, comme on vient de le tenter pour les rayons $\alpha$, ou à l'absorption d'atomes matériels comme dans le cas de l'arrêt des rayons de Goldstein.

Ajoutons aussi la remarque suivante, en relation avec la nouvelle hypothèse des quanta d'émission de Planck. Si nous assimilons les rayons $\gamma$ à un phénomène de rayonnement périodique, on doit y considérer la durée d'émission $\tau$ comme remplaçant la période et l'épaisseur $\lambda = c\tau$ de la pulsation comme jouant le rôle de la longueur d'onde ; la fréquence sera donnée par l'inverse de la durée d'émission, $\nu = \frac{1}{\tau}$. D'après l'hypothèse des quanta d'émission, on doit prévoir la relation

$$E_\gamma = h\nu,$$

d'où

$$E_\gamma \tau = h. \tag{11}$$

L'équation (9) donne au contraire

$$E_\beta \tau = \frac{h}{\pi b}. \tag{11a}$$

D'après les mesures (et aussi d'après nos calculs), $E_\gamma$ est une petite fraction de $E_\beta$ $\left(\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{100}\right)$ et $b$ ne diffère pas notablement de l'unité.

Par conséquent, les équations (11) et (11 *a*) se contredisent nettement. Les rayons $\gamma$ ne peuvent pas être émis par quanta d'énergie [équation (11)] si l'émission des rayons $\beta$ correspond à l'hypothèse des quanta d'action [équation (11 *a*)]. Comme cette dernière hypothèse conduit à des valeurs de l'ordre de grandeur voulu pour l'énergie des rayons $\gamma$, l'application des quanta d'énergie aux rayons $\gamma$ conduit à des valeurs inexactes pour cette énergie (environ cent fois trop grandes).

## IV. — L'EFFET PHOTO-ÉLECTRIQUE.

Les grandes concentrations d'énergie qui se manifestent dans les phénomènes photo-électriques et plus encore dans l'émission des rayons cathodiques secondaires produite par les rayons de Röntgen constituent certainement une des plus grandes difficultés pour l'électrodynamique ordinaire. Ces difficultés semblent, au contraire, disparaître quand on considère la libération d'un électron hors des liaisons moléculaires comme soumise à une loi d'élé-

ments d'action et qu'on lui applique notre hypothèse fondamentale. Mon ami P. Debye et moi nous sommes placés à ce point de vue dans un travail qui sera publié prochainement.

Pour donner une première idée de notre conception, nous lui opposerons les deux mécanismes proposés jusqu'ici pour l'explication de l'effet photo-électrique : l'hypothèse d'un phénomène de résonance qui libérerait un électron sous l'action du rayonnement incident (Lenard) (1) et l'hypothèse des quanta de lumière d'après laquelle l'énergie de l'électron provient du rayonnement incident (Einstein) (2).

Comme dans la première hypothèse, nous faisons intervenir un phénomène de résonance dans lequel l'électron est mis en mouvement sous l'action du rayonnement incident, dans les mêmes conditions simples qui se sont trouvées justifiées par le succès de la théorie de la dispersion. Nous imaginons l'électron lié à l'atome par des actions quasi-élastiques et supposons la force qui s'oppose au déplacement proportionnelle à celui-ci. Nous négligeons l'influence perturbatrice des autres électrons présents dans la molécule. Nous déterminons la durée du phénomène de résonance, le temps d'accumulation ou temps d'action $\tau$ par la loi des quanta d'action telle que nous l'avons formulée dans notre hypothèse fondamentale. Il en résulte pour le temps d'accumulation une valeur d'autant plus grande que l'intensité du rayonnement incident est plus faible. Ceci permet l'accumulation d'une quantité d'énergie déterminée, indépendante de l'intensité du rayonnement et se confond comme ordre de grandeur avec l'énergie maxima observée pour les particules photo-électriques. Nous n'avons donc pas besoin de chercher la source d'énergie dans l'atome et nous la trouvons dans le rayonnement primaire.

A ce point de vue nous nous rapprochons de la seconde hypothèse rappelée plus haut sans avoir à rien admettre de particulier sur la structure du rayonnement. D'ailleurs nos résultats concordent avec ceux de l'hypothèse des quanta de lumière : l'énergie maximum des particules photo-électriques est trouvée indépen-

(1) *Ann. d. Physik*, t. VIII, 1902, p. 149. Lenard a récemment admis aussi que l'énergie photo-électrique vient du rayonnement incident (*Cf.* C. RAMSAUER, *Phys. Zeitschr.*, t. XII, 1911, p. 997.

(2) *Ann. d. Physik*, t. XVII, 1905, p. 132.

dante de l'intensité du rayonnement, et variable avec la fréquence de ce rayonnement, conformément à la loi d'Einstein

$$T = h\nu. \tag{1}$$

(Dans l'énoncé de cette loi, nous ne tenons pas compte du travail nécessaire pour faire sortir l'électron de la surface du métal, ce travail n'intervient pas dans le mécanisme moléculaire individuel de l'émission). Cependant notre hypothèse fondamentale ne nous donnera pas cette loi d'Einstein comme générale; nous l'obtiendrons seulement dans le cas d'une lumière monochromatique et d'une résonance complète entre la fréquence $\nu$ de la lumière incidente et la fréquence propre $\nu_0$ de l'atome émettant. Pour une résonance incomplète, notre théorie laisse prévoir une action sélective de la substance (non seulement sur la quantité, mais aussi sur la distribution des vitesses entre les électrons émis). Si l'on tient compte de la composition réelle, non monochromatique, de la lumière incidente, il s'introduit encore une sorte de dispersion des vitesses autour de la valeur moyenne correspondante à la lumière monochromatique, diffusion qui dépend de la distribution inconnue de la lumière incidente entre ses diverses périodes.

Nous ne donnerons ici que la marche générale de notre raisonnement dans le cas le plus simple : lumière monochromatique, électron non amorti, de manière à pouvoir négliger le rayonnement émis pendant l'accumulation d'énergie.

L'électron est supposé lié à sa position d'équilibre par une force quasi-élastique $-fx$ et sollicité par une force extérieure $eF = eE\cos nt$ due à l'onde incidente dont la force électrique est supposée dirigée suivant l'axe des $x$; $n = 2\pi\nu$ est la pulsation, $\nu$ la fréquence de la lumière. L'équation du mouvement de l'électron s'écrit

$$mx'' + fx = eF = eE\cos nt. \tag{2}$$

Ses énergies cinétique et potentielle ont pour valeurs

$$T = \frac{m}{2}x'^2, \qquad U = \frac{f}{2}x^2.$$

D'après notre hypothèse, un électron doit devenir libre quand

l'intégrale d'action

$$W = \int_0^\tau (T - U)\, dt \tag{3}$$

est devenue égale à $\frac{h}{2\pi}$.

Nous pouvons transformer W en intégrant par parties et lui donner la forme

$$W = \int_0^\tau \left(\frac{m}{2}x'^2 - \frac{f}{2}x^2\right) dt = \frac{m}{2}xx' - \frac{1}{2}\int_0^\tau x(mx'' + fx)\, dt, \tag{4}$$

ou, en tenant compte de l'équation du mouvement (2),

$$W = \frac{m}{2}xx' - \frac{e}{2}\int_0^\tau x\,F\, dt. \tag{5}$$

Le premier terme du second membre correspond à l'instant final $\tau$ puisqu'il est nul pour $t = 0$ ($x = x' = 0$). Nous allons montrer que ce terme est égal à l'énergie cinétique de l'électron à l'instant $\tau$ divisé par la pulsation propre $n_0$. Le second terme dépend de la manière dont se produit le mouvement. Il contient l'intégrale de temps du viriel de la force extérieure.

Pour vérifier ce que nous venons de dire sur le premier terme, suivons la variation de W en fonction du temps. W est comme $x$ et $x'$ une fonction à oscillation rapide et d'amplitude lentement variable. Lorsque W atteindra pour la première fois la valeur $\frac{h}{2\pi}$, ce ne pourra être qu'au voisinage d'un maximum, parce qu'autrement cette valeur aurait été atteinte dans l'oscillation précédente. Nous avons donc, pour le temps d'accumulation $t = \tau$,

$$\frac{dW}{dt} = 0 \qquad \text{ou} \qquad T = U,$$

c'est-à-dire

$$x'^2 = \frac{f}{m}x^2,$$

mais $\sqrt{\frac{f}{m}}$ représente la pulsation propre $n_0$ de l'oscillation libre de l'électron. On a donc, pour $t = \tau$,

$$x' = n_0 x, \qquad \frac{m}{2}xx' = \frac{1}{n_0}\frac{m}{2}x'^2 = \frac{T}{n_0}, \tag{6}$$

comme on l'a indiqué.

En portant cette valeur dans (5), il vient

$$\frac{h}{2\pi} = \frac{T}{n_0} - \frac{e}{2}\int_0^\tau x\,F\,dt,$$

ou, en multipliant par $n_0 = 2\pi\nu_0$,

$$T = h\nu_0 + \frac{e n_0}{2}\int_0^\tau x\,F\,dt. \tag{7}$$

Donc, à l'instant où W prend pour la première fois la valeur $\frac{h}{2\pi}$, T prend la valeur donnée par l'équation (7). Comme nous supposons qu'à ce moment l'accumulation prend fin et que l'électron est libéré, T représente l'énergie cinétique avec laquelle l'électron est émis.

La valeur (7) de T montre déjà une analogie remarquable avec celle que fournit la loi d'Einstein, analogie qui se transforme en identité dans le cas de la résonance complète. Montrons que pour $\nu = \nu_0$, $n = n_0$, notre *viriel de temps* s'annule.

L'équation du mouvement (2) peut s'écrire dans ce cas, avec $\frac{f}{m} = n_0^2 = n^2$,

$$x'' + n^2 x = \frac{eE}{m}\cos nt;$$

son intégrale est, en tenant compte de la condition $x = x' = 0$ pour $t = 0$,

$$x = \frac{eE}{2mn}\,t\sin nt. \tag{8}$$

Ceci nous permet de calculer de la manière suivante notre viriel de temps

$$\int_0^\tau x\,F\,dt = \frac{eE^2}{2mn}\int_0^\tau t\sin nt\cos nt\,dt = \frac{eE^2}{8mn^2}\left(-\tau\cos 2n\tau + \frac{\sin 2n\tau}{2n}\right).$$

Comme on l'a indiqué plus haut, les énergies cinétique et potentielle deviennent égales à l'instant $t = \tau$. Ceci a lieu pour la phase $\pm\frac{\pi}{4}$; on a donc

$$\cos 2n\tau = 0, \qquad \sin 2n\tau = 1, \qquad \sin^2 n\tau = \frac{1}{2}; \tag{9}$$

par suite

$$\int_0^\tau x\,\mathrm{F}\,dt = \frac{e\mathrm{E}^2}{16mn^3}.$$

Ce résultat, porté dans l'équation (7), nous donne comme second terme dans l'expression de T

$$\mathrm{S} = \frac{en_0}{2}\int_0^\tau x\,\mathrm{F}\,dt = \frac{(e\mathrm{E})^2}{32mn^2}. \tag{10}$$

Ce terme est négligeable devant T dont nous pouvons calculer d'après (8) la valeur pour $t = \tau$. L'équation (6) donne

$$\mathrm{T} = \frac{m}{2}n^2x^2,$$

d'où, en tenant compte de (8), puis de (9),

$$\mathrm{T} = \frac{(e\mathrm{E})^2}{8m}(\tau\sin n\tau)^2 = \frac{(e\mathrm{E}\tau)^2}{16m}. \tag{10a}$$

Il résulte de (10) et (10 *a*)

$$\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{T}} = \frac{1}{2(n\tau)^2} = \frac{1}{2(2\pi\nu\tau)^2},$$

$\nu\tau$ représente le nombre des oscillations effectuées pendant le temps total d'accumulation $\tau$; ce nombre se chiffre toujours au moins par millions. Par conséquent, dans le cas de la résonance complète, S est complètement négligeable par rapport à T et (7) donne exactement la loi d'Einstein

$$\mathrm{T} = h\nu_0 = h\nu. \tag{11}$$

*L'énergie d'émission des particules photo-électriques est indépendante de l'intensité du rayonnement incident et est déterminée de manière universelle par sa fréquence.*

Nous n'avons pas besoin de connaître dans ce cas la durée d'accumulation $\tau$ pour déterminer T; on peut la déduire de (10 *a*) et de (11)

$$\tau = \frac{\sqrt{16m\nu h}}{e\mathrm{E}}; \tag{12}$$

elle est donc, comme on pouvait le prévoir, d'autant plus longue que l'intensité incidente, mesurée par E, est plus petite.

Évaluons encore la grandeur de l'écart $x$ au moment de l'émission de l'électron. A cause de $T = U$ et de

$$U = \frac{f}{2}x^2 = \frac{1}{2}\frac{f}{m}mx^2 = \frac{1}{2}mn^2x^2,$$

il vient

$$x^2 = \frac{2T}{mn^2}, \qquad x = \sqrt{\frac{h}{mn\tau}}. \tag{13}$$

*La grandeur de cet écart est donc aussi déterminée de manière universelle par la fréquence et est indépendante de l'intensité.*

Nous arrivons maintenant au cas général de la résonance incomplète. Le terme complémentaire de l'équation (7) que nous avons désigné par S ne s'annule plus et T n'est plus égal à $h\nu_0$. L'équation du mouvement (2) peut s'écrire

$$x'' + n_0^2 x = \frac{eE}{m}\cos nt,$$

et le résultat d'intégration est, en tenant compte des conditions initiales $x = x' = 0$ pour $t = 0$,

$$x = -\frac{eE}{m}\frac{\cos nt - \cos n_0 t}{n^2 - n_0^2}. \tag{14}$$

Il vient donc pour S

$$\begin{aligned} S &= \frac{n_0 e}{2}\int_0^\tau x\,F\,dt \\ &= -\frac{n_0(eE)^2}{2m(n^2-n_0^2)}\left[\int_0^\tau \cos^2 nt\,dt - \int_0^\tau \cos nt\cos n_0 t\,dt\right]. \end{aligned}$$

On a

$$\int_0^\tau \cos^2 nt\,dt = \frac{\tau}{2}\left(1 + \frac{\sin 2n\tau}{2n\tau}\right) = \frac{\tau}{2},$$

puisque, comme plus haut, $2n\tau$ est égal à $4\pi$ fois le nombre des oscillations effectuées pendant l'accumulation, et est par suite un très grand nombre. De plus,

$$\int_0^\tau \cos nt\cos n_0 t\,dt = \frac{\tau}{2}\left[\frac{\sin(n-n_0)\tau}{(n-n_0)\tau} + \frac{\sin(n+n_0)\tau}{(n+n_0)\tau}\right] = \frac{\tau}{2}\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon},$$

puisque $(n+n_0)\tau$ est aussi un très grand nombre; on a posé pour simplifier

$$\varepsilon = (n-n_0)\tau. \tag{15}$$

Il vient donc pour S

$$S = -\frac{n_0(eE)^2\tau}{4m(n^2-n_0^2)}\left(1-\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\right).$$

En multipliant le dénominateur par $n^2-n_0^2$ et le numérateur par

$$(n-n_0)(n+n_0) = 2n_0\frac{\varepsilon}{\tau},$$

à cause de (15) et dans l'hypothèse seule intéressante pour nous que $n$ diffère relativement peu de $n_0$, nous pouvons écrire

$$S = -\frac{(n_0eE)^2}{2m(n^2-n_0^2)^2}(\varepsilon-\sin\varepsilon).$$

L'équation (7) donne enfin

$$T = h\nu_0 - \frac{(n_0eE)^2}{2m(n^2-n_0^2)^2}(\varepsilon-\sin\varepsilon). \tag{16}$$

Cette équation ne peut pas nous servir directement pour la détermination de T, parce que la quantité $\varepsilon$ contient la durée inconnue $\tau$ de l'accumulation et nous devons chercher une deuxième relation entre T et $\tau$.

Les considérations suivantes nous permettront de l'obtenir. Pour $t=\tau$ nous avons déjà vu que $T=U$ et aussi

$$T = \overline{U},$$

où $\overline{U}$ représente la valeur moyenne de l'énergie potentielle pendant la dernière oscillation effectuée par l'électron. Par conséquent,

$$T = \frac{f}{2}\overline{x^2} = \frac{m}{2}n_0^2\overline{x^2},$$

ou, en tenant compte de (14),

$$T = \frac{(n_0eE)^2}{2m(n^2-n_0^2)^2}\left[\overline{\cos^2 nt} + \overline{\cos^2 n_0 t} - \overline{2\cos nt\cos n_0 t}\right].$$

Les valeurs moyennes qui figurent dans la parenthèse ont respectivement pour valeurs

$$\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \frac{\cos\varepsilon}{2}.$$

Il vient donc

$$\text{(17)} \qquad T = \frac{(n_0 e E)^2}{2m(n^2 - n_0^2)^2}[1 - \cos\varepsilon].$$

La comparaison de (16) et de (17) permet de déterminer $\varepsilon$ et par conséquent $\tau$ par l'équation

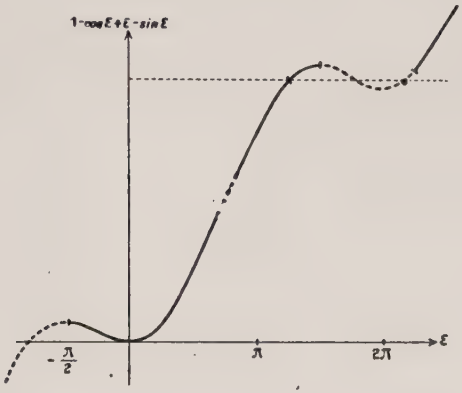
$$\text{(18)} \qquad 1 - \cos\varepsilon + \varepsilon - \sin\varepsilon = 2m\nu_0 h\left[\frac{n^2 - n_0^2}{n_0 e E}\right]^2.$$

Par multiplication de (17) et (18) on en déduit la valeur de T

$$\text{(19)} \qquad T = \frac{\nu_0 h}{1 + \dfrac{\varepsilon - \sin\varepsilon}{1 - \cos\varepsilon}}.$$

La discussion de ces résultats s'obtient au moyen des figures 17

Fig. 17.



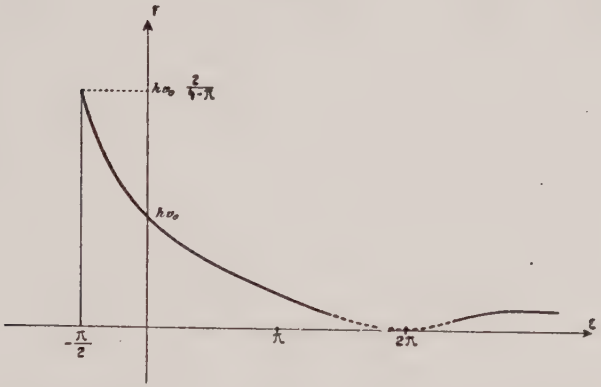

et 18. La figure 17 représente, en fonction de $\varepsilon$, le premier membre de l'équation (18).

Si nous menons une parallèle à l'axe des abscisses à une distance égale au second membre de (18), l'abscisse du premier point d'intersection nous donne $\varepsilon$ et par suite le temps $\tau = \frac{\varepsilon}{n - n_0}$ au bout

duquel l'action devient, pour la première fois, égale à $\frac{h}{2\pi}$. Les parties de la courbe qui ne correspondent pas à cette condition sont représentées en pointillé. Si $n > n_0$, on trouve toujours un point d'intersection et, par conséquent, la possibilité d'une émission photo-électrique de l'électron.

Si $n < n_0$, on n'obtient en général aucun point d'intersection et

Fig. 18.




par conséquent aucun phénomène photo-électrique. Ces résultats correspondent à la loi énoncée par Stokes pour les phénomènes de fluorescence. Notre figure montre cependant un certain désaccord avec la loi de Stokes. Si la parallèle à l'axe des abscisses coupe notre courbe en un point de la portion comprise entre $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = -\frac{\pi}{2}$, la valeur ainsi déterminée pour $\varepsilon$ conduit à une valeur acceptable pour la durée d'accumulation $\tau$ et par suite à une émission d'électrons pour une valeur négative de $n - n_0$. Le plus grand écart à partir de la loi de Stokes correspond, d'après notre figure, à $\varepsilon = -\frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire à $n = n_0 - \frac{\pi}{2\tau}$, ou

$$\frac{n - n_0}{n} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} = \frac{\pi}{2n\tau} = \frac{1}{4\nu\tau}.$$

A cause de la grandeur du nombre $\nu\tau$ (nombre des oscillations pendant le temps total d'accumulation) la plus grande différence entre

la longueur d'onde propre $\lambda_0$ du résonateur et la plus grande longueur d'onde $\lambda$ capable d'exciter l'effet photo-électrique est extraordinairement petite par rapport à la longueur d'onde. Nous pouvons considérer cette extraordinaire petitesse comme correspondant à une démonstration complète de la loi de Stokes.

Dans la figure 4 on a porté en abscisses les valeurs de $\varepsilon$ et en ordonnées l'énergie cinétique T fournie par l'équation (19). Pour $\varepsilon = 0$ (résonance complète $n = n_0$) l'équation (19) donne immédiatement $T = h\nu_0$ d'accord avec les résultats précédents. Notre courbe coupe donc l'axe des ordonnées en ce point $h\nu_0$. Ce n'est cependant pas là le maximum de l'énergie photo-électrique. La courbe monte pour les valeurs négatives de $\varepsilon$ jusqu'au point de $\varepsilon = -\frac{\pi}{2}$ pour lequel

$$\frac{\varepsilon - \sin\varepsilon}{1 - \cos\varepsilon} = 1 - \frac{\pi}{2},$$

et par suite

$$T = h\nu_0 \frac{2}{4 - \pi} = 2{,}3\, h\nu_0.$$

L'écart à partir de la loi de Stokes correspond donc, bien qu'il soit insensible au point de vue des longueurs d'onde, à un écart considérable à partir de la loi d'Einstein.

Pour les valeurs positives de $\varepsilon$ ($n > n_0$) l'énergie des particules photo-électriques diminue rapidement avec de faibles oscillations. La courbe n'a, d'ailleurs, pas de signification physique dans toute son étendue, car elle ne correspond pas partout à des temps pour lesquels le quantum d'action est atteint pour la première fois. Les parties inutiles de la courbe sont tracées en pointillé. Il est important de remarquer que nos courbes 17 et 18 seraient extrêmement réduites dans la direction des abscisses, si au lieu de $\varepsilon = (n - n_0)\tau$ nous portions la fréquence elle-même en abscisse. La partie intéressante de la courbe en T serait par conséquent très étroite et correspondrait à peu près exclusivement à l'abscisse $n_0$.

L'introduction d'un amortissement diminuerait les oscillations dans la courbe en T ainsi que la hauteur du maximum. L'amortissement électromagnétique normal par rayonnement doit être déjà considéré ici comme un grand amortissement. La formule qui donne cet amortissement n'est applicable, en toute rigueur, qu'au cas d'un électron isolé. Dans le cas de plusieurs électrons dont les

rayonnements se compensent mutuellement, il peut arriver qu'à l'intérieur des atomes on ait un amortissement inférieur à cette normale. Nous devons admettre quelque chose de ce genre, pour que des énergies photo-électriques de l'ordre de grandeur $h\nu_0$ puissent être accumulées.

Si l'on tient compte de la complexité du rayonnement, on trouve une sorte de diffusion de l'énergie photo-électrique autour des valeurs qui viennent d'être calculées pour un rayonnement monochromatique ; le maximum de notre courbe en T se trouve relevé et élargi.

Contrairement à la théorie des éléments d'énergie et à la loi d'Einstein qui en résulte, notre conception conduit à une influence sélective très marquée de la substance photo-électrique. Tandis que l'énergie des particules ne dépend, d'après la loi d'Einstein, que de la fréquence de la lumière incidente, notre conception la fait dépendre en même temps de la fréquence propre de la substance. Tandis que d'après Einstein cette énergie, en fonction de $\nu$ comme abscisse, serait représentée par une ligne droite, elle présenterait, d'après nous, un maximum très marqué pour chaque fréquence propre de l'atome.

Voyons maintenant dans quelle mesure l'expérience vérifie la loi d'Einstein. Je crois devoir attribuer à ce point de vue une importance particulière aux expériences de Wright (1). Cet auteur a déterminé le potentiel positif maximum auquel l'aluminium est porté sous l'influence d'un éclairement très intense et très prolongé par la lumière ultraviolette de longueur d'onde variable. Pour la longueur d'onde $\lambda = 2166$ Å on obtient un maximum très marqué de plus de 14 volts. Comparons l'énergie correspondante à celle que fournit la loi d'Einstein. Pour $\lambda = 2166.10^{-8}$ on a

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 1{,}4.10^{15} \qquad \text{et} \qquad T = h\nu = 9{,}1.10^{-12}.$$

La différence de potentiel correspondante s'obtient en unités électrostatiques en divisant par $e = 4{,}7.10^{-10}$ et l'on trouve $1{,}93.10^{-2}$, ce qui correspond à

(20) 5,8 volts.

(1) *Phys. Zeitschr.*, t. XII, 1911, p. 338.

Cette valeur est 2,44 fois plus petite que le maximum observé par Wright. La différence de potentiel maximum prévue par la loi d'Einstein se trouve donc en fait considérablement dépassée dans un rapport 2,44 qui, certainement, ne concorde que par hasard avec la valeur prévue par notre théorie

$$\frac{2}{1-\pi} = 2{,}34.$$

En effet, Wright considère tout d'abord comme probable que le potentiel maximum observé aurait encore augmenté si l'on avait prolongé l'action et, de plus, il faudrait ajouter à la valeur observée la différence de potentiel correspondant à la sortie du métal, pour obtenir l'énergie photo-électrique elle-même. Enfin, notre valeur théorique doit être modifiée par le fait que la lumière employée n'était pas exactement monochromatique. Il semble d'ailleurs, d'après les résultats récents de von Bayer, qu'on ne doive pas considérer comme exactes les valeurs absolues de l'énergie photo-électrique, dont les mesures sont fortement influencées par diverses circonstances.

Il me semble cependant qu'on peut tirer avec certitude des mesures de Wright les conclusions suivantes :

1° Que l'énergie photo-électrique maximum ne varie pas même approximativement de manière linéaire avec la fréquence ;

2° Que l'effet photo-électrique est nettement sélectif et manifeste une influence des fréquences propres de l'atome.

Sur ces deux points notre conception rend mieux compte des faits que la théorie des quanta d'Einstein.

L'existence d'une action sélective du métal me paraît confirmé par les recherches de Pohl et Pringsheim (1) sur les propriétés photo-électriques des métaux alcalins et du baryum. Ces auteurs ont mesuré, non pas l'énergie maximum des électrons, mais le courant photo-électrique, mais il est vraisemblable que les actions sélectives manifestées par le courant doivent intervenir aussi dans la distribution des vitesses. Les considérations suivantes peuvent être invoquées dans ce sens : F.-A. Lindemann (2) a

(1) *Berliner phys. Gesellschaft*, t. XIII, 1911, p. 475.
(2) *Ibid.*, t. XIII, 1911, p. 482.

donné une formule remarquable qui prévoit exactement les maxima sélectifs de Pohl et Pringsheim. Elle se déduit de la représentation suivante (*voir* aussi à ce sujet la remarque de M. Lindemann dans la discussion de ce Rapport).

Un électron circulant autour de l'atome est attiré par celui-ci avec la force de Coulomb $\frac{ne^2}{r^2}$, où $n$ est la valence de l'atome, $r$ le rayon de l'orbite circulaire, $e$ la charge élémentaire. La force centrifuge de l'électron est $mr(2\pi\nu)^2$, où $\nu$ est le nombre de tours par seconde ou la fréquence de l'électron. Par conséquent

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{ne^2}{mr^3}}. \tag{21}$$

Lindemann pose $r$ égal à la demi-distance des atomes et déduit celle-ci du poids atomique A, de la densité D et du nombre N des molécules dans une molécule-gramme par la formule

$$2r = 1{,}123\sqrt[3]{\frac{A}{ND}}. \tag{21 a}$$

Le facteur $1{,}123 = \sqrt[6]{2}$, résulte de l'hypothèse de l'empilement tétraédrique des atomes, dans lequel chaque atome est entouré de douze voisins.

Les formules de Lindemann (21) et (21 $a$) donnent non seulement les maxima de courant observés par Pohl et Prinsgheim pour Rb, K, Na, Ba, mais aussi le maximum d'énergie obtenu par Wright pour l'aluminium, du moins si pour la valence de ce métal on ne prend pas 3 mais 1, ce qui ne me semble pas particulièrement difficile à admettre (1). Le fait que cette même formule donne à la fois les maxima sélectifs de courant et les maxima sélectifs d'énergie, me fait considérer comme probable que ces maxima sont connexes. Il serait intéressant de déterminer par l'expérience le maximum sélectif de courant pour l'aluminium et les maxima sélectifs d'énergie pour les métaux alcalins.

Le calcul de la fréquence propre de l'aluminium donne, avec

$$A = 27, \qquad D = 2{,}6, \qquad N = 6{,}2.10^{23},$$

(1) Il est possible que les valeurs de $\nu$ calculées avec $n = 2$ et $n = 3$ correspondent à d'autres maxima sélectifs situés dans l'ultraviolet au delà du domaine étudié par Wright.

d'après (21 *a*)

$$2r = 2{,}88.10^{-8}$$

et avec

$$n = 1, \qquad m = 0{,}9.10^{-27}, \qquad e = 4{,}7.10^{-10},$$

d'après (21)

$$\nu = 1{,}44.10^{15}, \qquad \lambda = 2{,}1.10^{-5},$$

en accord complet avec la valeur observée $\lambda = 2166$ A.

Ajoutons enfin quelques remarques générales qui nous donneront l'occasion de discuter quelques difficultés de notre théorie :

1° Examinons d'abord ce qui concerne le facteur $2\pi$ introduit dans notre hypothèse fondamentale. Il a été choisi de manière à donner la loi d'Einstein dans le cas de la résonance. On pourrait chercher à retrouver la loi d'Einstein dans le cas de plus facile émission, c'est-à-dire de plus courte durée $\tau$ d'accumulation. $\tau$ est donné par l'équation (18). Nous supposons $n$ variable pour une valeur donnée de $n_0$ et nous obtenons par différentiation de (18) :

$$d\varepsilon(\sin\varepsilon + 1 - \cos\varepsilon) = 2m\nu_0 h \frac{4n(n^2 - n_0^2)}{(n_0 e\mathrm{E})^2}\, dn.$$

Pour le maximum cherché ($d\tau = 0$) on a

$$d\varepsilon = (n - n_0)\, d\tau + \tau\, dn = \tau\, dn,$$

d'où, après multiplication par $n - n_0$,

$$\varepsilon(\sin\varepsilon + 1 - \cos\varepsilon) = 4m\nu_0 h \frac{2n(n - n_0)(n^2 - n_0^2)}{(n_0 e\mathrm{E})^2}.$$

Le second membre est, si l'on remplace $2n$ par $n + n_0$, égal au double du second membre de (18). D'où l'équation suivante pour déterminer $\varepsilon$

$$\varepsilon(\sin\varepsilon + 1 - \cos\varepsilon) = 2(1 - \cos\varepsilon + \varepsilon - \sin\varepsilon)$$

ou

$$\sin\varepsilon\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) + \cos\varepsilon\left(1 - \frac{\varepsilon}{2}\right) = 1 + \frac{\varepsilon}{2}.$$

Cette équation est satisfaite pour

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2}.$$

La valeur correspondante de $\tau$ est $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ fois plus petite (¹) que la valeur relative à la résonance et déterminée par (12). L'équation (19) donne pour valeur de T correspondante à $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$

$$T = \frac{2}{\pi} h\nu_0.$$

Si nous remplaçons dans notre hypothèse fondamentale $\frac{h}{2\pi}$ par $\frac{h}{4}$, c'est-à-dire $h$ par $h\frac{\pi}{2}$, nous obtenons la valeur d'Einstein $h\nu_0$ dans le cas du temps minimum. Cette valeur se confond pratiquement avec $h\nu$. La valeur maximum de T pour $\varepsilon = -\frac{\pi}{2}$ devient alors

$$T = h\nu_0 \frac{4-\pi}{\pi} \qquad \text{au lieu de} \qquad h\nu_0 \frac{4-\pi}{2}.$$

Je n'ai vu jusqu'ici aucune raison précise de préférer l'une à l'autre des deux formes de notre hypothèse

$$\int_0^\tau \mathcal{H}\, dt = \frac{h}{2\pi} \qquad \text{ou} \qquad \int_0^\tau \mathcal{H}\, dt = \frac{h}{4}.$$

2° La durée $\tau$ d'accumulation qui précède l'émission d'un électron est prévue très longue par notre théorie, comme on pouvait

---

(¹) De l'équation (18) il résulte, pour $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$,

$$\frac{\pi}{2} = 2m\nu_0 h \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n_0 e\,\mathrm{E}}\right)^2$$

ou

$$\sqrt{\frac{\pi}{4m\nu_0 h}}\, n_0 e\,\mathrm{E} = n^2 - n_0^2 = 2n_0(n - n_0),$$

donc

$$n - n_0 = \sqrt{\frac{\pi}{4m\nu_0 h}}\, \frac{e\mathrm{E}}{2}.$$

On a d'ailleurs, pour $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$,

$$\tau = \frac{\pi}{2(n - n_0)} = \frac{\sqrt{4\pi m\nu h}}{e\mathrm{E}},$$

tandis que la relation (13) nous a donné

$$\tau = \frac{\sqrt{16\, m\nu_0 h}}{e\mathrm{E}}$$

s'y attendre, étant donnée la grandeur de l'énergie accumulée. Des hypothèses convenables sur l'intensité du rayonnement incident, jointes à la supposition que toute l'intensité correspond à une seule fréquence $\nu$, permettent de calculer pour le cas de la résonance, d'après (12), une durée de $10^{10}$ à $10^{11}$ périodes. Cet intervalle dépasse de beaucoup celui qui correspond à la limite expérimentale moyenne des différences de marche suivies d'interférences ($10^6$ périodes). H. A. Lorentz (1) a déjà indiqué cette difficulté comme résultant de son calcul sur le temps nécessaire à l'accumulation d'un quantum d'énergie par un oscillateur en résonance. Il faut ajouter que, d'après notre théorie, lorsque l'électron est libéré avec l'énergie cinétique T, il doit posséder une énergie totale double $T + V = 2h\nu$, puisque la condition de maximum pour l'intégrale d'action correspond à l'égalité des énergies potentielle et cinétique.

La difficulté disparaît cependant quand, dans l'hypothèse d'un amortissement infiniment petit de l'électron, au lieu d'un train d'ondes monochromatique limité, on considère une ligne ou une bande étroite dans le spectre d'une lumière naturelle de durée indéfinie. Si l'on développe la perturbation incidente en série de Fourier, on obtient des trains d'ondes réguliers de très longue durée, dont les amplitudes et les phases varient de manière quelconque avec la fréquence. Un examen statistique est nécessaire pour montrer comment, malgré l'influence mutuelle des fréquences voisines, les choses se passent en gros comme pour une radiation monochromatique de la fréquence la plus voisine de la fréquence propre de notre électron. La perturbation due à la présence des fréquences voisines se fait sentir dans la diffusion déjà indiquée pour une radiation non exactement monochromatique. La durée d'accumulation sous l'action de cette lumière naturelle se trouvera évidemment très augmentée, parce que la lumière des fréquences actives aura une intensité beaucoup plus faible que si la radiation était monochromatique. La grande durée d'accumulation ne correspond plus à ce point de vue à aucune difficulté puisque la durée de cohérence de la lumière n'est plus en question. Seule la durée

(1) *Alte und neue Fragen der Physik* (*Physikal. Zeitschrift*, t. XI, 1910, p. 1234).

totale de l'illumination doit être plus grande que la durée d'accumulation qui correspond à l'intensité partielle des composantes actives du développement de Fourier pour la lumière naturelle. On peut imaginer des cas où cette condition n'est pas remplie pour des illuminations faibles et de courte durée et l'on peut espérer d'être ainsi conduit à une vérification expérimentale de notre conception d'une accumulation des excitations périodiques dues à la lumière incidente.

3° Pohl et Pringsheim, dans leurs travaux, distinguent un effet photo-électrique normal et un effet sélectif superposé. Les deux effets se différencient en ce que le dernier intervient seulement quand le plan de polarisation de la lumière est perpendiculaire au plan d'incidence, c'est-à-dire quand le champ électrique de l'onde incidente a une composante perpendiculaire à la surface du métal. Si l'on transporte cette distinction du courant photo-électrique pour lequel elle a été observée, à l'énergie photo-électrique, ce qui ne semble pas trop aventureux, on doit admettre que nos considérations s'appliquent seulement à la partie sélective du phénomène. Ceci résulte non seulement du caractère sélectif de notre théorie, mais encore de la direction qu'elle fait prévoir pour l'émission photo-électrique. Comme l'électron, d'après cette théorie, doit osciller dans la direction du champ électrique de l'onde, il est lancé dans cette direction au moment de sa libération. Un accroissement du courant photo-électrique (du nombre des électrons émis par la surface) par le mécanisme que nous avons développé ne doit, par suite, être prévu que (conformément à ce qu'ont observé Pohl et Pringsheim pour le courant sélectif) lorsque le champ électrique de la lumière excitatrice a une composante normale à la surface du métal.

De toute manière, cette limitation de notre théorie au cas de la partie sélective du phénomène laisse sans explication, au point de vue électromagnétique, la production de l'effet photo-électrique normal.

4° L'hypothèse quasi élastique apparaîtrait comme très douteuse, si notre théorie faisait intervenir pour l'électron des oscillations d'amplitude notablement supérieure aux dimensions moléculaires. Notre formule (13), pour le cas de la résonance, nous permet d'examiner ce point. Elle nous donne, pour l'instant

d'émission de l'électron,

$$x = \sqrt{\frac{mn\pi}{h}}.$$

Si nous admettons, pour la pulsation $n$, la valeur correspondante à la vibration propre ultraviolette de l'aluminium $n = 8,5.10^{15}$, il vient

$$x = 1,6.10^{-8},$$

et pour l'écart maximum qui correspond à $T = o$ et à U double de ce qu'il est lorsque $T = U$ :

$$x = 2,3.10^{-8}.$$

Nous voyons, par suite, que les limites de la sphère d'action de l'atome pendant l'accumulation de l'énergie photo-électrique sont atteintes, mais ne sont pas notablement dépassées. [Pour la lumière infra-rouge, $x$, d'après l'équation (13), devrait dépasser notablement les dimensions moléculaires ordinaires ; on peut suggérer, à cet égard, que l'effet photo-électrique rouge est seulement observé dans le cas des métaux alcalins, qui ont un volume atomique extraordinairement grand.] Il est très remarquable que l'écart maximum, comme on l'a déjà indiqué à propos de l'équation (13), est indépendant de l'intensité incidente et est déterminé de manière universelle en fonction de la fréquence. Il n'est pas moins digne d'attention que cette grandeur soit si exactement de l'ordre des dimensions moléculaires. Ce fait constitue une connexion nouvelle entre l'élément d'action $h$ et les grandeurs moléculaires analogue à celle déjà signalée par E. Haas (1).

Je ne crois cependant pas devoir chercher, comme Haas et aussi Lorentz semblent disposés à le faire, l'origine de la constante $h$ dans une connexion de ce genre. On pourrait supposer que, dans le phénomène photo-électrique, l'électron est libéré de l'atome quand il peut sortir de la sphère d'action, par suite de l'amplitude croissante de ses oscillations. Comme le montre le calcul précédent, ce postulat conduirait, pour l'énergie photo-électrique, au même ordre de grandeur que notre hypothèse des éléments d'action. En dehors de l'incertitude, dans notre connaissance des dimen-

(1) *Phys. Zeitschr.*, 1910, p. 537.

sions moléculaires, il me semble qu'on ne peut comprendre à ce point de vue la signification universelle de la constante $h$.

Il me semble préférable de se placer au point de vue opposé, en cherchant, non pas à déduire $h$ des dimensions moléculaires, mais en considérant l'existence des molécules comme une conséquence de l'existence d'un élément d'action. Une explication électromagnétique ou mécanique de l'existence des éléments d'action me semble aussi peu probable que l'explication mécanique des équations de Maxwell. Il me semble beaucoup plus utile de développer les multiples conséquences de l'hypothèse des éléments d'action et de l'appliquer à d'autres phénomènes. Puisqu'il n'est pas douteux que notre Physique exige un nouveau principe tout à fait indépendant de la représentation électromagnétique, il me semble qu'on doit s'adresser tout d'abord dans ce sens à l'hypothèse des éléments d'action.

5° Pour justifier enfin l'énoncé particulier que nous avons donné de notre principe, nous nous reporterons à la transformation fondamentale de l'équation (4) au moyen d'une intégration par parties. Cette transformation est rendue possible parce qu'il figure dans $\mathfrak{H}$ la différence des énergies cinétique et potentielle. Si nous avions introduit, au contraire, l'énergie cinétique T ou l'énergie totale $T + U$, notre transformation, qui s'appuie sur l'introduction de l'équation du mouvement, disparaîtrait et avec elle notre explication du phénomène photo-électrique. Cette même circonstance exige l'introduction de $(T - U)$ dans l'énoncé du principe d'Hamilton en Mécanique et permet d'obtenir les équations du mouvement, à partir du principe de moindre action. Je vois dans cette analogie, avec les principes de la Mécanique, une raison très sérieuse pour croire à la nécessité d'énoncer le principe des éléments d'action comme nous l'avons fait.

## V. — INDICATION D'UNE THÉORIE DU POTENTIEL D'IONISATION.

Il y a beaucoup d'analogie entre le phénomène d'ionisation des gaz et l'effet photo-électrique. Il s'agit, dans les deux cas, de la libération d'un électron à partir du lien atomique par des actions électro-magnétiques : dans un cas, ces actions sont dues aux champs périodiques de la lumière incidente et, dans l'autre, aux champs

non périodiques produits par le passage d'un ion ou d'un électron. Il faudrait être possible d'obtenir la condition de cette dernière libération, c'est-à-dire le potentiel d'ionisation, par application de notre principe, en suivant une marche analogue à celle du paragraphe précédent. Je n'ai cependant pas réussi, jusqu'à présent, à développer ces considérations. J'indiquerai ici une autre méthode, d'ailleurs peu satisfaisante. Appliquons notre principe, non plus à l'électron, qui doit être libéré, mais à celui qui vient frapper l'atome. (Nous supposerons qu'il s'agit ici du choc d'un électron et non du choc d'un ion.) L'énergie cinétique de cet électron

$$T = \frac{1}{2} m v^2$$

est transmise à l'atome à ioniser, à mesure que l'électron est arrêté, de la manière que nous supposons uniforme. La durée de cet arrêt sera *le temps de choc* $\tau$. Nous supposerons que la molécule n'a pas d'affinité pour l'électron et nous poserons, par suite, $U = 0$. Cette hypothèse doit être approximativement admise pour les gaz inertes, comme l'hélium. Notre hypothèse conduit alors à une équation analogue à (12) du paragraphe II :

$$\frac{1}{3} T \tau = \frac{h}{2\pi}. \tag{1}$$

Nous déterminerons maintenant la durée $\tau$ du choc par le parcours $l$ pendant l'arrêt et la vitesse initiale $v$ par

$$\tau = \frac{2l}{v}, \tag{2}$$

et nous allons chercher la plus grande valeur possible pour ce temps. Nous l'obtiendrons, en posant $l = 2\sigma$, c'est-à-dire égale au diamètre de la sphère d'action moléculaire. Par suite

$$\tau = \frac{4\sigma}{v}. \tag{3}$$

A la valeur maximum de $\tau$ correspond la valeur minimum de T qui puisse, d'après notre hypothèse, permettre l'ionisation. De (1) et de (3) on déduit pour la vitesse minimum correspondante

$$mv\sigma = \frac{3h}{4\pi}. \tag{4}$$

Prenons pour $\sigma$ la valeur $10^{-8}$ (hélium) pour la masse de l'électron $m = 0{,}9.10^{-27}$, $h = 6{,}55.10^{-27}$, il en résulte

$$v = 1{,}8.10^{8}$$

et par suite

$$T = \frac{m}{2} v^2 = 1{,}5.10^{-11},$$

où, exprimé en volts,

$$V = 300\,\frac{T}{e} = 9{,}3 \text{ volts.}$$

C'est tout à fait l'ordre de grandeur que Townsend a obtenu dans ses recherches sur l'ionisation par chocs. Les nombres de Townsend sont (1).

| | He. | HCl. | A. | $H^2O$. | $CO^2$. | Air. | $H^2$. | $Az^2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| V..... | 14,5 | 16,5 | 17,3 | 22,4 | 23,3 | 25,0 | 26 | 27,6 |

Le fait que la valeur calculée est inférieure à tous ces nombres peut être dû à ce que nous avons négligé l'énergie potentielle. Notre nombre 9,3 est la limite inférieure pour une molécule sans affinité pour l'électron. Si l'on veut introduire l'énergie potentielle U, il faut remplacer l'équation (1) par la suivante :

$$\left(\frac{1}{3}T - U\right)\tau = \frac{h}{2\pi},$$

en admettant que U puisse être considéré comme constant pendant la durée du choc. En utilisant (2) et (3) on obtient, au lieu de (4),

$$mv\sigma\left(1 - \frac{3U}{T}\right) = \frac{4\pi}{3h}. \qquad (5)$$

On voit facilement par là que $v$ et par suite V augmente avec U et que nous avons obtenu, en négligeant U, une valeur trop petite pour le potentiel d'ionisation. Si nous prenons pour T et $v$ les valeurs fournies par les expériences de Townsend (2) et pour $\sigma$ les valeurs indiquées par ce même auteur, nous pouvons de (5) déduire l'affinité U pour l'électron. Il vient en volts :

| | He. | A. | HCl. | $H^2$. | $H^2O$. | $CO^2$. | $Az^2$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| U..... | 1,0 | 3,3 | 3,5 | 4,5 | 5,1 | 5,4 | 6,3 |

(1) *The theory of ionisation of gases by collision*, London. p. 24 à 27.
(2) *Loc. cit.* p. 30.

L'hélium serait, d'après cela, celui de tous les gaz dont l'affinité pour les électrons serait la plus petite, ce qui correspond à un grand nombre de faits expérimentaux. Après l'hélium, vient l'argon. Cette série (abstraction faite de l'azote, qui se rapproche beaucoup plus des gaz inertes) concorde assez bien avec la série des affinités pour les électrons que Frank et Wood (*Verhandl. d. deutschen physik. Gesell.*, t. XIII, 1911, p. 78) ont déduite des modifications dans le spectre de fluorescence de la vapeur d'iode, produites par l'addition de gaz ; cette série est :

$$He,\ A,\ H^2,\ O^2,\ Air,\ Az^2,\ CO^2,\ Éther,\ Cl^2.$$

Le fait que l'ordre de succession des gaz n'est pas le même dans ce Tableau que dans le précédent tient à la variation de $\sigma$ d'un gaz à l'autre.

Nous avons suivi, pour obtenir le potentiel d'ionisation, la même marche que dans la théorie des rayons de Röntgen. Nous nous sommes posé la question suivante : l'énergie cinétique totale de l'électron incident peut-elle être transmise à l'atome, pendant le temps disponible dans la traversée de l'atome, la réponse étant fournie par notre hypothèse des éléments d'action. Il résulte de là que notre calcul nous donne la limite inférieure pour la vitesse des rayons cathodiques qui peuvent émettre des rayons de Röntgen (rayons extrêmement mous) en perdant toute leur énergie (1).

Pour une représentation générale du phénomène d'ionisation, il est nécessaire de trancher la question suivante : pour les potentiels d'ionisation calculés plus haut, l'énergie cinétique totale de l'électron est transmise à l'atome. Dans l'hypothèse que l'ionisation est le seul effet de ce transfert d'énergie, on conclut que le travail d'ionisation doit être égal à cette énergie cinétique. Si l'électron arrive avec une vitesse plus grande, une partie seulement de son énergie est utilisée pour l'ionisation. On peut supposer, ou bien que l'électron incident conserve, après le choc, une partie de son énergie initiale, ou bien que l'électron émis prend l'énergie en excès. Si, au contraire, la vitesse de l'électron incident est plus

(1) M. Dember a montré récemment que des rayons cathodiques émis sous 250 volts peuvent encore produire des rayons de Röntgen.

petite que celle qui correspond au potentiel d'ionisation, le phénomène devient impossible. Le temps disponible, par suite des dimensions de la molécule, est insuffisant pour assurer le transfert d'énergie et l'énergie cinétique disponible est insuffisante pour produire l'ionisation. Il est difficile de dire ce qui adviendra dans ce cas de l'électron incident. Il ne peut, en tous cas, pas être arrêté. Est-il réfléchi ou traverse-t-il l'atome sans changement de vitesse? Ni l'un ni l'autre ne paraît très vraisemblable. Comme je l'ai déjà dit, je tiens les raisonnements qui précèdent pour très incertains : l'introduction, de manière si grossière, des dimensions de la molécule, ne correspond pas à notre conception d'après laquelle la connaissance des propriétés moléculaires devrait être remplacée par l'hypothèse des éléments d'action.

## VI. — COMPARAISON AVEC LES HYPOTHÈSES DES QUANTA D'ÉNERGIE ET DES QUANTA D'ÉMISSION DE PLANCK.

Nous avons indiqué, à plusieurs reprises, l'opposition entre notre méthode de l'élément d'action et la méthode des éléments d'énergie de Planck. Toutes deux sont en dehors de l'Électrodynamique classique, mais tandis que notre conception peut être conciliée avec l'Électrodynamique, celle de Planck, sous sa forme primitive, est en contradiction évidente avec elle. Dans la théorie des rayons de Röntgen, nous avons déterminé la durée de l'arrêt par l'hypothèse des éléments d'action. Mais nous avons obtenu l'énergie et la structure des rayons de Röntgen émis en utilisant l'Électrodynamique classique. La durée de l'arrêt est un paramètre qui intervient dans la théorie électromagnétique du phénomène et sans la connaissance duquel celui-ci reste indéterminé. L'Électrodynamique ne peut pas, à elle seule, déterminer ce paramètre, qui dépend évidemment des actions moléculaires, sur lesquelles nous n'avons aucune indication, mais que nous supposons liées à la constante du quantum d'action. Il en est de même pour les phénomènes photo-électriques : nous avons calculé l'effet d'accumulation produit par une radiation monochromatique ou par un faisceau de lumière naturelle, sur le résonateur photo-électrique, en nous servant des lois ordinaires de l'Électromagnétisme et de la

Mécanique, complétées par les considérations statistiques nécessaires. Notre hypothèse des éléments d'action est intervenue seulement pour déterminer le moment où l'électron est libéré. Ici encore, cette hypothèse supplée à notre ignorance des phénomènes moléculaires, et complète l'Électrodynamique sur un point entièrement extérieur à son domaine.

Il en est autrement dans l'hypothèse des éléments d'énergie. La condition qu'un oscillateur de Planck possède toujours une énergie égale à un multiple entier de $\varepsilon$, est en contradiction avec l'hypothèse que le rayonnement agit sur l'oscillation, suivant les lois ordinaires de l'Électromagnétisme, et se trouve en équilibre avec lui. Ces deux hypothèses contradictoires, sont cependant les fondements essentiels de la théorie du rayonnement de Planck ; la première donne l'énergie moyenne de l'oscillation en fonction de T et de $\nu$ sous une forme qui semble confirmée par l'expérience, et la seconde donne la relation entre l'énergie de l'oscillateur et la densité du rayonnement. Ceci est bien connu et incontestable. Il est également certain, que l'hypothèse des quanta de lumière d'Einstein, si elle l'a conduit à une théorie remarquable du phénomène photo-électrique, est cependant en contradiction avec l'Électromagnétisme ordinaire.

Une autre différence entre les deux conceptions, est d'ordre plus pratique. La méthode des quanta d'énergie, qui procède par énumération, est toujours d'une application relativement facile, sans qu'on ait trop à entrer dans le détail des phénomènes, ce qui ne peut se faire sans introduction d'hypothèses. Les nouvelles théories des chaleurs spécifiques, de la conductibilité électrique, et bien d'autres, sont autant de preuves de sa remarquable fécondité, dont nous pouvons, sans aucun doute, espérer encore beaucoup pour l'avenir. La mise en œuvre de notre méthode de l'élément d'action est, au contraire, beaucoup plus difficile et exige l'introduction d'un plus grand nombre d'hypothèses particulières et arbitraires (par exemple dans l'arrêt des particules cathodiques, l'hypothèse du ralentissement uniforme ou toute autre analogue, dans la théorie du phénomène photo-électrique, l'hypothèse de la liaison quasi-élastique). Il en résulte que notre conception ne peut être introduite que dans un petit nombre de cas relativement simples. Notre méthode ne pourrait s'appliquer de manière géné-

rale, que si l'on réussissait, au moyen de raisonnements statistiques, qui permettent d'ignorer le détail des phénomènes, à montrer que la méthode des éléments d'énergie, est la forme particulière au cas des phénomènes périodiques, de la méthode des éléments d'action.

Une autre différence entre la théorie des quanta d'énergie et notre conception consiste en ceci : que la première s'occupe principalement de l'énergie électromagnétique ou, comme dans le cas des chaleurs spécifiques, de l'énergie mécanique désordonnée, tandis que notre méthode, jusqu'ici du moins, ne s'est appliquée qu'aux phénomènes élémentaires convectifs (rayons cathodiques, rayons β, émission cathodique photo-électrique). Nous ne devons pas nous dissimuler que la notion de quantum est beaucoup plus immédiate et facile à suivre dans le cas de ces derniers phénomènes que dans celui des phénomènes électromagnétiques et mécaniques désordonnés. L'électron, dont l'émission ou l'absorption intervient dans les phénomènes convectifs, fournit un point de concentration de l'énergie, un support pour le quantum. Quoi qu'il en soit, il me semble remarquable que notre théorie des phénomènes photo-électriques nous a donné une explication simple de l'accumulation d'un quantum $h\nu$, emprunté à l'énergie du rayonnement continu incident. Il est curieux aussi que, dans notre manière de voir, la quantité d'énergie prise au rayonnement peut être supérieure ou inférieure au quantum $h\nu$, selon le rapport $\frac{\nu}{\nu_0}$ de la fréquence incidente à la fréquence propre du résonateur.

Il est immédiat de chercher à relier à notre théorie de l'effet photo-électrique, le rôle des quanta dans la théorie du rayonnement noir. On pourrait considérer l'émission photo-électrique comme jouant un rôle essentiel dans l'établissement d'un équilibre de rayonnement, en faisant intervenir des quanta d'énergie $h\nu$. Ceux-ci seraient transportés par des particules cathodiques photo-électriques, pour être ensuite absorbés et transformés éventuellement en énergie rayonnée. Un nombre égal de quanta d'énergie resterait, d'après notre principe, sous forme d'énergie potentielle dans les oscillateurs (molécules) qui auraient émis des électrons. Ceci correspondrait à l'accumulation de quanta d'énergie dans les oscillateurs. A côté de cette émission photo-

électrique, on devrait envisager aussi les absorptions d'électrons par les oscillateurs, comme il semble s'en produire dans les phénomènes de phosphorescence. L'équilibre moyen des quanta d'énergie pour une fréquence donnée, résulterait d'une superposition de ces deux processus d'émission et d'absorption. L'équilibre entre les diverses fréquences résulterait de la condition statistique pour l'uniformité de la température. Je n'introduis ces considérations que pour justifier, dans une certaine mesure, la possibilité de baser la méthode des quanta d'énergie sur celle des quanta d'action, sans vouloir affirmer que le développement de cette idée soit possible. Les difficultés y apparaissent comme très grandes : le rayonnement noir semble n'avoir rien de commun avec l'émission ou l'absorption d'électrons, spécialement pour les basses températures et les faibles fréquences, dans le domaine desquelles les effets photo-électriques sont inconnus. De plus, nos quanta d'énergie photo-électrique ne sont pas exactement égaux à $h\nu$, mais plus grands ou plus petits, selon les fréquences propres $\nu_0$. Ces dernières devraient être, comme les fréquences des oscillateurs de Planck, distribuées dans toute l'étendue du spectre.

Nous devons comparer nos résultats, non seulement avec l'hypothèse primitive des quanta d'énergie de Planck, mais aussi avec la nouvelle hypothèse des quanta d'émission du même auteur.

Il me semble que celle-ci ne concorde pas avec nos résultats quantitatifs déduits du principe des éléments d'action. Cette hypothèse de Planck peut se formuler ainsi : l'énergie électromagnétique de fréquence $\nu$ est émise par quanta de grandeur $h\nu$ et est absorbée de manière continue. Comparons à ceci les quelques cas que nous avons traités. Dans le phénomène photo-électrique, nous avons seulement émission d'électrons dont l'hypothèse de Planck, sous la forme qui vient d'être indiquée, ne tient aucun compte. Dans la théorie des rayons $\gamma$, nous avons considéré l'émission d'énergie de convexion sous forme de rayons $\beta$ et d'énergie de rayonnement sous forme de rayons $\gamma$. L'hypothèse de Planck ne peut s'appliquer qu'à cette dernière émission, et ici même il y a une difficulté : c'est qu'on ne peut guère attribuer aux rayons $\gamma$ un caractère périodique, étant donné qu'ils sont émis au moment de l'émission individuelle de particules $\beta$. Si nous laissons

de côté cette difficulté et si nous assimilons la durée $\tau$ d'émission à la fréquence, nous nous heurtons encore à une contradiction avec l'hypothèse des quanta d'émission, comme on l'a remarqué déjà à la fin du paragraphe IV : l'énergie électromagnétique émise sous forme de rayons $\gamma$ est beaucoup plus petite que $h\nu$.

Enfin, dans le cas de l'émission des rayons de Röntgen, nous avons à la fois absorption de l'énergie des électrons cathodiques, émission de rayonnement polarisé et de rayonnement propre non polarisé. L'application de l'hypothèse de Planck à la pulsation non périodique est difficile à admettre, comme on vient de l'observer pour les rayons $\gamma$. On peut considérer, au contraire, le rayonnement propre comme un phénomène périodique provoqué par le choc d'une particule cathodique, et l'on peut chercher à lui appliquer l'hypothèse de Planck. Son énergie doit donc être $h\nu_0$, où $\nu_0$ représente la fréquence du rayonnement propre. Nous pouvons, sans erreur sensible, remplacer $\nu_0$ par la fréquence $\nu$ du rayonnement polarisé un peu plus pénétrant, en définissant cette dernière par l'inverse $\frac{1}{\tau}$ de la durée d'arrêt. L'hypothèse de Planck des quanta d'émission exigerait

$$E\tau = h,$$

où E représente l'énergie d'un rayonnement propre de fréquence voisine de $\frac{1}{\tau}$. Au contraire, notre principe nous à conduits à l'équation (12) du paragraphe II,

$$E_k\tau = \frac{3h}{2\pi},$$

où $E_k$ est l'énergie de la particule cathodique incidente. Si les deux hypothèses sont conciliables, E et $E_k$ doivent être du même ordre de grandeur. Les résultats de Wien-Carter ne permettent pas d'admettre quoi que ce soit de ce genre, puisque E est seulement une fraction de l'énergie totale $E_r$ des rayons de Röntgen, et que $\frac{E_r}{E_k}$ est de l'ordre $10^{-3}$.

Si les concordances numériques obtenues en partant de notre principe ne sont pas entièrement dues au hazard, le rayonnement propre doit représenter seulement environ $\frac{1}{1000}$ de l'élément d'énergie $h\nu_0$ qui correspond à sa fréquence.

On peut naturellement tirer de ce désaccord aussi bien une objection contre l'application des quanta d'action à la théorie des rayons de Röntgen, qu'une objection contre l'hypothèse des quanta d'émission de Planck.

Les nouvelles recherches de Planck présentent en tout cas un très grand intérêt parce qu'elles montrent que la loi du rayonnement peut se déduire d'hypothèses très différentes de celle des quanta d'énergie sous sa forme primitive, et parce qu'elles justifient l'espoir d'arriver un jour à édifier la théorie du rayonnement sous une forme exempte de contradictions en prenant comme point de départ le principe d'un quantum universel d'action.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SOMMERFELD.

### § 1.

M. Einstein. — Il me semble que l'interprétation de Sommerfeld pour la signification physique de la constante $h$ de Planck, présente une difficulté parce que la fonction $T - U$ ne peut être supposée égale à o pour une particule en mouvement libre; de sorte que l'existence d'une particule libre se partage pour ainsi dire en parties correspondantes à des éléments d'action, et ceci d'une manière qui dépend de la vitesse du système de coordonnées.

M. Poincaré. — M. Poincaré voudrait poser à M. Sommerfeld les questions suivantes :

1° La fonction U n'est déterminée qu'à une constante près dont le choix reste arbitraire. Comment ce choix doit-il être fait?

2° S'il y a plusieurs degrés de liberté, la fonction U peut dépendre d'une manière quelconque des coordonnées des diverses molécules qui réagissent l'une sur l'autre. Si, dans le calcul de l'élément d'action, on considère chaque molécule séparément, comment déterminera-t-on la partie de U qui devra appartenir à l'une ou à l'autre de ces molécules?

3° Comment le nouveau principe se concilie-t-il avec le principe de l'égalité de l'action et de la réaction; si l'on a deux molécules $m$ et $m'$ réagissant l'une sur l'autre, on aura

$$mv = m'v',$$

d'où

$$mv^2 < m'v'^2 \qquad \text{si} \qquad m > m',$$

si alors

$$mv^2\tau = m'v'^2\tau' = \frac{h}{2\pi},$$

on aura

$$\tau > \tau',$$

de sorte que, si le canon et le boulet étaient réduits à une seule

molécule, le canon mettrait plus de temps à reculer que le boulet à prendre sa vitesse. Le principe de réaction ne serait donc plus vrai qu'au point de vue statistique; la même difficulté se retrouverait avec la conception de M. Planck.

M. Wien. — Le principe de l'égalité de l'action et de la réaction serait sauvegardé en tenant compte des quantités de mouvement électromagnétiques, si l'on admettait, en même temps que l'hypothèse des éléments d'action, la validité des équations électromagnétiques.

M. Sommerfeld. — A propos des questions de M. Poincaré, je désire faire les remarques générales suivantes. Je suis très éloigné de vouloir énoncer un principe applicable dans tous les cas. Jusqu'ici, mon intention a été plutôt de procéder par tâtonnements et de modifier les hypothèses à mesure que cela serait nécessaire. L'objection d'Einstein que le principe devrait s'appliquer au cas d'un point matériel libre se laisse peut-être écarter de cette manière. J'ai déjà modifié une fois l'énoncé du principe en passant du cas de l'émission des rayons de Röntgen à celui de l'effet photo-électrique. Pour les rayons de Röntgen, j'ai utilisé d'abord la relation : Énergie $\times$ Temps $= h$, et pour l'effet photo-électrique j'ai remplacé ceci par la relation : Intégrale d'action $= \frac{h}{2\pi}$, qui conserve l'essentiel de la relation précédente.

De manière plus précise, j'ajouterai ceci :

1° Je pose $U = 0$ pour la position d'équilibre de l'électron dans l'atome et $U = f\frac{x^2}{2}$ quand l'électron s'écarte de $x$ à partir de sa position d'équilibre, tout en restant intérieur à l'atome. Quand l'électron est sorti de l'atome, je considère U comme égal à une constante, l'affinité de l'atome pour l'électron;

2° Je n'ai considéré jusqu'ici que le cas d'un seul degré de liberté pour le système atome-électron. Dans l'énoncé du principe, j'ai exprimé ceci de manière un peu vague en disant que j'en limitais l'application au cas des phénomènes moléculaires purs;

3° Je dois laisser provisoirement ouverte la question de savoir si notre principe peut s'appliquer aux actions mutuelles de masses pondérables, atomes ou restes d'atomes, et de quelle manière cette extension pourrait être faite.

M. Lorentz. — M. Lorentz remarque qu'on rencontrerait des difficultés si l'on voulait appliquer l'idée fondamentale de M. Sommerfeld d'une manière générale. Dans les cas où le phénomène qu'on étudie se produit par l'action mutuelle de deux particules, on pourrait le considérer comme déterminé, soit par l'action calculée pour la première particule, soit par celle qui est propre à la seconde. Or, ces deux grandeurs ne sont pas du tout égales entre elles. Il convient aussi de remarquer qu'on ne peut pas dire qu'une certaine quantité d'action soit transmise d'une particule ou d'un système à un autre.

M. Brillouin. — La difficulté que soulève M. Poincaré pour l'énergie potentielle paraît exister même pour l'énergie cinétique; par rapport à quels axes doit-elle être évaluée? par rapport à des axes en repos *absolu?* ou par rapport à des axes mobiles, et associés à quelle partie du système?

M. Sommerfeld. — Dans le cas du système atome-électron, on doit introduire le système d'axes par rapport auquel l'atome est en repos, ou mieux (*voir* § I de mon Rapport) le système d'axes lié au centre de gravité de l'ensemble.

M. Langevin. — Si l'énoncé de M. Sommerfeld est général, il doit être possible de le raccorder avec celui de M. Planck qui introduit les éléments $h$ d'extention en phase.

Jusqu'ici, les deux énoncés ont été appliqués par leurs auteurs à des cas profondément différents; celui de M. Planck à des phénomènes périodiques comme ceux qui se passent dans ses résonnateurs, celui de M. Sommerfeld à des phénomènes non périodiques d'arrêt ou d'émission des particules. Seul, le cas des phénomènes photo-électriques semble conduire, quand on le traite par la méthode de M. Sommerfeld, à des résultats conformes à l'hypothèse des éléments d'énergie; mais nous ne savons pas ce que donnerait dans ce cas la notion des éléments d'extension en phase de M. Planck.

Il m'apparaît comme difficile qu'on puisse ramener l'un à l'autre les deux énoncés, démontrer leur équivalence. L'un, celui de M. Planck, est un énoncé statistique. Il affirme que, dans l'évaluation du nombre des complexions correspondantes à une énergie donnée d'un système, on ne doit pas considérer comme

différentes deux complexions pour lesquelles les valeurs des paramètres $p$ et $q$ diffèrent trop peu. Il faut que les points représentatifs des deux états du système se trouvent dans deux éléments finis différents d'extension en phase, pour qu'on doive considérer ces états comme différents; deux états qui ne diffèrent pas de manière finie ne doivent pas correspondre à des complexions différentes. Voilà le contenu qualitatif de l'énoncé de M. Planck; il est essentiellement statistique.

L'énoncé de M. Sommerfeld, au contraire, est purement dynamique. On pourra peut-être en démontrer l'équivalence avec celui de M. Planck, ou montrer qu'ils dérivent tous deux d'un énoncé plus général, mais je ne vois pas par quel moyen.

En résumé, l'énoncé de M. Sommerfeld introduit un élément fini *d'action*, celui de M. Planck un élément fini *d'extension en phase*, et les deux choses me semblent profondément différentes; l'une est *dynamique* et l'autre *statistique*.

M. Sommerfeld. — Je suis complètement d'accord avec M. Langevin sur la difficulté qu'il y a à accorder mon hypothèse avec celle de M. Planck. Tout ce que je puis dire à ce sujet se trouve au paragraphe VI de mon Rapport, où je suppose que le rayonnement noir peut devoir sa composition conforme à la théorie des quanta, au fait qu'il peut être lié à une activité photo-électrique continuelle des atomes. Mais cette supposition est très vague et ne suffirait pas, même si elle était exacte, à démontrer l'équivalence des deux principes dont M. Langevin demande avec raison la justification.

M. Lorentz. — Je crois me rappeler que, d'après une théorie bien connue de Hertz, la durée du choc de deux sphères élastiques diminue à mesure que la vitesse de rencontre augmente (1).

M. Langevin. — Dans le cas où un projectile vient frapper un ressort qui se déforme proportionnellement à la force exercée sur lui, la durée du choc est indépendante de la vitesse initiale du projectile. Selon que la réaction élastique augmentera plus vite ou

(1) En effet, pour des sphères égales, la durée du choc est inversement proportionnelle à la racine sixième de la vitesse relative. (*Note de M. Lorentz.*)

plus lentement que la déformation, la durée du choc diminuera ou augmentera avec la vitesse initiale (¹).

M. Brillouin. — Dans l'énoncé général, il est question d'un ou plusieurs quanta d'action $h$. Dans l'application, M. Sommerfeld admet que l'arrêt de l'électron correspond à un seul élément $h$; y a-t-il une raison (autre que la simplicité) de penser que l'arrêt met en jeu $1h$, plutôt que $2h$, ou $10h$, ou $100h$?

## § II.

M. Rutherford. — Quelle est la limite inférieure des différences de potentiel sous lesquelles on a pu jusqu'ici produire des rayons de Röntgen par l'intermédiaire des rayons cathodiques?

M. Sommerfeld. — M. Dember (*Deutsche physik. Gesellsch.*, 13 juillet 1911) a pu observer des rayons de Röntgen très mous produits par l'arrêt de rayons cathodiques émis sous 250 volts. Je croirais volontiers (*voir* § V de mon Rapport) que la

(¹) Je voudrais montrer par l'exemple suivant comment notre principe des éléments d'action « est en opposition avec les analogies tirées des phénomènes balistiques » (page 315 de mon Rapport) : un projectile pénètre évidemment dans un milieu résistant d'autant plus profondément que sa vitesse est plus grande. L'inverse devrait avoir lieu d'après l'hypothèse des éléments d'action. Le chemin $l$ sur lequel se fait l'arrêt est donné dans le cas d'un ralentissement uniforme par $l = \frac{1}{2} v\tau$, et devrait par suite, comme $\tau$ en vertu du principe est inversement proportionnel à l'énergie, être lui-même inversement proportionnel à la vitesse. Une particule cathodique de grande vitesse devrait ainsi pénétrer moins profondément dans l'atome qu'un électron de moindre vitesse.

Dans le cas étudié par Hertz du choc parfaitement élastique entre deux sphères égales, la grandeur de l'aplatissement se comporte, qualitativement, comme la pénétration dans le cas précédent et en opposition avec ce qui correspondrait au principe des éléments d'action. Hertz donne pour l'aplatissement la formule $l = \frac{1}{2{,}94\sqrt[5]{\ldots}} v\tau$ (*Gesammelte Werke*, I, p. 172); $l$ augmente ainsi avec la vitesse comme $v^{\frac{6}{5}}$ puisque $\tau$ diminue comme $v^{-\frac{1}{5}}$.

Nos expressions pour la durée $\tau$ du choc des particules cathodiques pourraient être confirmées expérimentalement si l'on réussissait à déduire quantitativement la longueur d'onde (ou l'épaisseur de la pulsation) au moxen des images de diffraction obtenues pour diverses valeurs de la tension sous laquelle les rayons cathodiques sont émis. (*Note de M. Sommerfeld.*)

limite inférieure en question est déterminée par le potentiel d'ionisation.

M. Rutherford demande si l'on peut supposer que l'arrêt d'une particule cathodique est produit par un seul atome ?

Mme Curie. — Les recherches relatives aux rayons cathodiques ont montré que le passage de ces rayons à travers un écran s'accompagne d'une diffusion d'autant plus considérable que la vitesse initiale est plus faible. Pour un faisceau incident homogène, il sort de l'écran, aux vitesses initiales faibles, une houppe diffuse tandis que pour les rayons rapides, il y a un faisceau émergent qui prolonge nettement le faisceau incident. La déviation par un champ magnétique montre que, pour une vitesse bien définie des rayons incidents, on trouve dans les rayons émergents, après la traversée d'une lame d'aluminium, des vitesses inférieures de 10 à 50 pour 100 à la vitesse initiale et aucune vitesse supérieure. Pour des vitesses initiales d'environ $5 \times 10^9$, on observe, à la sortie de la lame, une diffusion très forte et le fuseau émergent s'étale dans le champ magnétique, manifestant des vitesses toutes inférieures à celle du faisceau incident.

Il ne semble donc pas douteux que les rayons cathodiques subissent un ralentissement progressif en traversant la matière.

D'autre part, il n'est pas douteux que l'écran retient un certain nombre de particules (dites *absorbées*). La vitesse de celles-ci, après le phénomène d'absorption, est vraisemblablement, en moyenne, celle qui correspond à l'agitation thermique. Pour ces particules, deux hypothèses sont possibles :

1° La particule a pu éprouver un arrêt brusque dans un seul choc de nature particulière. A cause du ralentissement progressif du faisceau, cet arrêt brusque pourra se produire pour des vitesses initiales très différentes. Ce phénomène pourra correspondre à une émission de rayons de Röntgen hétérogènes ;

2° La particule peut avoir éprouvé une déviation importante ou une série de déviations qui allongent beaucoup son trajet dans la matière, de sorte que la diminution de sa vitesse a pu être progressive.

L'étude de la diffusion et des rayons cathodiques secondaires

prouve que le second effet se produit certainement ; nous n'avons pas de certitude expérimentale au sujet du premier.

M. Wien. — Je tiens à attirer l'attention sur une autre méthode pour calculer la longueur d'onde des rayons de Röntgen, qui conduit à des résultats semblables à ceux de la théorie de Sommerfeld.

S'appuyant sur la théorie des électrons, M. Lorentz a trouvé qu'on arrive à la loi de Rayleigh si l'on calcule l'émission due à l'écart entre les trajectoires des électrons libres et des lignes droites. Maintenant, il faut abandonner la théorie des électrons libres parce qu'on sait que le mouvement libre des électrons conduit généralement à la loi de Rayleigh et la formule du rayonnement ne permet pas d'ajouter à la loi générale du rayonnement un terme de la forme de la loi de Rayleigh. Ainsi, je crois que les électrons sont libres seulement pendant un temps très court, quand ils passent d'un atome à un autre et les rayons cathodiques nous montrent un exemple de tels électrons libres.

Si l'on suppose que les rayons cathodiques produisent, en rencontrant l'anticathode, des rayons Röntgen qui dépendent seulement de leur vitesse, on peut calculer la longueur d'onde des rayons Röntgen par la loi du déplacement de $\lambda_m$, en admettant que les rayons cathodiques ont une température qui correspond à la force vive des particules cathodiques. La légitimité de l'application de la conception de température peut être justifiée de la manière suivante : s'il se trouve du rayonnement noir dans un métal, il libère des électrons par l'effet photo-électrique ; il faut supposer que ces électrons décrivent des trajectoires de faible courbure en passant d'un atome à un autre ; s'il y avait un grand écart entre ces trajectoires et des lignes droites, un rayonnement aurait lieu qui suivrait la loi de Jeans, si les déviations de la ligne droite suivaient les lois de Hamilton. Si l'on accepte la loi d'Einstein pour la libération des électrons du métal

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_m},$$

la longueur d'onde du rayonnement qui libère les électrons sera, pour la plupart d'entre eux, la longueur d'onde d'énergie maxi-

mum donnée par la loi du déplacement

$$\lambda_m = 0{,}2\,\frac{hc}{kT}.$$

En éliminant $\lambda_m$ entre les deux équations, il vient

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{kT}{0{,}2}.$$

On voit que, d'après cela, la force vive moyenne de l'électron est proportionnelle à $kT$, comme le demande la théorie des électrons libres.

Si l'on ne peut pas supposer que les électrons ont de vrais degrés de liberté, au sens de l'ancienne théorie des électrons, parce qu'on arriverait ainsi à la formule du rayonnement de Jeans, il résulte cependant, d'après ce qui précède, que la force vive moyenne des électrons due à l'effet photo-électrique est encore proportionnelle à $kT$.

Si l'on désire que

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

il faut poser pour l'effet photo-électrique

$$\frac{mv^2}{2} = 0{,}3h\nu.$$

Si l'on applique cette équation à la formation des rayons Röntgen, on arrive à une équation peu différente de celle de Sommerfeld.

M. Warburg. — Quand on introduit la température des rayons cathodiques, il faut considérer l'angle de divergence du faisceau.

M. Lorentz. — M. Lorentz appelle l'attention sur la part que les changements de vitesse des électrons libres peuvent avoir sur le rayonnement d'un corps. Même si ces électrons n'étaient libres que pour un instant, comme il en serait d'après les idées que M. Wien vient d'exposer, ils donneraient lieu à une émission pour laquelle on trouverait la loi de Rayleigh si l'on appliquait aux électrons les équations ordinaires de l'électromagnétisme. Il faut donc

faire intervenir dans la théorie du mouvement des électrons et de leur rayonnement, quelque chose comme l'élément d'énergie ou l'élément d'action. Peu importe que le nombre des électrons libres soit peut-être excessivement petit; il n'est pas permis d'admettre que, par exemple, la millionième partie du rayonnement soit conforme à la formule de Rayleigh.

M. Wien. — J'ai l'idée que le mouvement libre des électrons est parfaitement rectiligne et qu'une déviation se produit seulement au voisinage immédiat des atomes, qui mène alors, en tout cas, à ce résultat, que l'électron disparaîtrait dans l'intérieur de l'atome. Par conséquent, l'électron n'émet pendant son mouvement libre aucune radiation et il n'y a ainsi aucune radiation qui corresponde à la loi de Rayleigh. La radiation serait émise seulement quand l'électron est dans l'atome, où je suppose que les équations de Maxwell ne sont pas justes.

M. Einstein. — Le résultat important de Sommerfeld, c'est-à-dire le calcul des quantités d'énergie émises sous la forme de rayons Röntgen quand un électron rencontre un obstacle, peut être obtenu par une autre méthode. Je tiens à le faire remarquer pour qu'on ne croie pas trouver directement dans l'accord avec l'expérience une justification de l'hypothèse sur laquelle la théorie est basée

$$\int (T - U)\, dt = \frac{h}{2\pi}.$$

Par un choc subit, un électron émet un rayonnement tel que l'énergie comprise dans l'intervalle $d\nu$ soit

$$\frac{1}{3\pi}\frac{e^2}{c^3}\nu^2\, d\nu$$

($e$ = charge mesurée électrostatiquement, $c$ = vitesse de la lumière, $\nu$ = vitesse de l'électron). On suppose que l'électron est au repos après le choc. Pour avoir l'énergie totale émise, il faudrait intégrer entre $\nu = 0$ et $\nu = \infty$, ce qui donnerait une émission infiniment grande. Mais si l'on suppose que l'électron ne peut pas émettre d'énergie avec une fréquence $\nu$ plus grande que celle qui correspond à son énergie cinétique T, d'après la conception des quanta, la limite supérieure de la fréquence du rayonnement émis

est donnée par l'équation $T = h\nu$, et l'intégration précédente donne alors

$$\frac{1}{3\pi}\frac{e^2}{hc^3}\nu^2 T,$$

en accord suffisant avec le résultat de Sommerfeld.

M. Lorentz. — M. Einstein a décomposé un mouvement quelconque d'une particule dans une série de Fourier dont chaque terme correspond à une fréquence $\nu$ déterminée. Ai-je bien compris que, d'après sa manière de voir, il y aurait une radiation correspondant à un de ces termes, si la valeur $h\nu$ de l'élément d'énergie qui lui est propre, était inférieure à la quantité totale de l'énergie disponible?

M. Einstein. — Cette objection touche à un point faible de la conception. D'après la théorie des quanta sous une forme primitive, telle qu'elle est appliquée dans ce que je viens de dire, on doit se représenter que, dans un choc, il ne pourra être émis qu'un seul quantum de fréquence déterminée, de telle façon que le résultat de notre intégration ne serait exact que comme valeur moyenne pour un grand nombre de chocs. Cette manière de voir est cependant artificielle et la discussion montre un côté incontestablement faible de l'hypothèse caractérisée par des quanta d'énergie monochromatiques.

D'après la conception de Sommerfeld, les fréquences pour lesquelles on a $\nu > \frac{T}{h}$ ne pourront être émises par le choc de l'électron, parce que le choc n'est pas instantané. D'après cette manière de voir, les termes élevés de la série de Fourier ne se présentent pas dans le champ d'émission, parce qu'ils ne figurent pas déjà dans la série de Fourier qui exprime les accélérations existant pendant le choc (1).

(1) Les idées développées par MM. Wien et Einstein sont particulièrement intéressantes pour moi comme montrant que mes résultats sur l'énergie et la dureté des rayons de Röntgen pourraient encore rester exacts, même si mon hypothèse fondamentale ne se vérifiait pas de manière générale. Je ne crois cependant pas que la voie indiquée par MM. Wien et Einstein soit plus facile à suivre que la mienne.

M. Wien admet qu'une particule cathodique dont l'énergie, à un coefficient numérique près, est posée égale à $kT$ émet au moment d'un choc une longueur

Le point de vue de M. Sommerfeld a le grand avantage de permettre de conserver les équations de Maxwell, dans le calcul du champ émis ; malheureusement, cette conception apporte aussi avec elle une grande difficulté qui ne doit pas être passée sous silence. Si un gaz avec des atomes chargés se trouve dans un champ de rayonnement, les atomes émettent et absorbent l'énergie du rayonnement par leurs chocs ; il devrait être possible de déduire la formule du rayonnement par la considération statistique d'un tel système. L'on arrive ainsi à la formule de Rayleigh si l'on se base sur la mécanique classique et l'électrodynamique de Maxwell (ceci peut être considéré comme prouvé). Pour se mettre en accord avec l'expérience, il faut changer les bases théoriques, de sorte que le quotient $\frac{\text{coefficient d'émission}}{\text{coefficient d'absorption}}$ devienne très petit pour de grandes valeurs de $\nu$ pour une température donnée du gaz. Il faut donc que le coefficient d'émission devienne très petit vis-à-vis du coefficient d'absorption pour les grandes valeurs de $\nu$.

La loi de choc de Sommerfeld conduit-elle à ce résultat ? Cette loi revient à ce que, dans la série de Fourier donnant les accélérations des particules chargées pendant le choc, il manque les termes élevés. Il s'ensuit immédiatement que les termes correspondants dans l'émission manquent aussi ; mais il semble que leur absence rende également impossible une absorption de ces fréquences, et le quotient en question semble ne pas être beaucoup modifié par l'hypothèse de Sommerfeld.

M. Planck. — Cela est certainement nécessaire si l'on veut conserver le parallélisme complet de l'émission et de l'absorption, mais non si l'on suppose l'émission discontinue et l'absorption continue.

---

d'onde liée à la température T par la loi du déplacement. La signification électromagnétique de ceci n'est pas claire. Au contraire, dans ma conception le rayonnement est déterminé complètement au point de vue électromagnétique dès qu'on accepte l'hypothèse fondamentale sur la durée du choc.

Pour M. Einstein, qui décompose l'accélération en termes harmoniques, le rayonnement est bien défini par la loi du mouvement de la particule, mais la suppression de tous les termes de fréquence élevée par application de la loi des quanta nous laisse pleinement en face de l'énigme.

Cette disparition des fréquences élevées se comprend au contraire quand au lieu de supposer le choc instantané on le suppose régi par mon hypothèse, comme le remarque M. Einstein lui-même. (*Note de M. Sommerfeld.*)

M. Planck. — Une difficulté de l'hypothèse des quanta d'émission que j'ai proposée consiste dans le fait que les énergies mesurées des rayons $\gamma$ ou de Röntgen sont beaucoup plus petites, dans un grand nombre de cas, que le quantum d'énergie qu'on obtient en multipliant $h$ par l'inverse $\frac{1}{\tau}$ de la durée de l'impulsion ; on peut peut-être l'éviter si l'on considère que l'hypothèse d'émission s'applique : 1° à l'émission des vraies ondes sans intervention d'émission ou d'absorption par des électrons, et 2° à l'émission de rayonnement monochromatique ; tandis que les rayons $\gamma$ et de Röntgen ne sont probablement pas monochromatiques, bien qu'ils montrent, dans beaucoup de cas, un caractère sélectif prononcé.

M. Einstein. — Il semble difficile de maintenir l'hypothèse qu'un rayonnement de fréquence déterminée ne puisse être émis par des oscillateurs monochromatiques que sous la seule forme de quanta de grandeur $h\nu$, tandis qu'il serait émis en portions aussi petites qu'on le veut pendant le choc de deux électrons.

## § III.

Mme Curie. — En ce qui concerne l'émission des rayons $\beta$, il y a beaucoup de raisons qui portent à admettre que la vitesse existe déjà pour l'électron avant sa sortie de l'édifice atomique.

M. Sommerfeld. — J'ai fait les calculs (*Münch. Akad.*, loc. cit., p. 47) en supposant une vitesse initiale intra-atomique égale à la moitié de la vitesse de la lumière, et j'ai trouvé qu'il n'en résulte qu'une différence insignifiante au point de vue de l'émission des rayons $\gamma$ avec le cas où la vitesse initiale de l'électron serait très faible, à condition que la vitesse finale soit voisine de la vitesse de la lumière.

Mme Curie. — La réponse de M. Sommerfeld ne correspond pas exactement à ce que j'ai voulu dire. Mon intention était de signaler une manière de voir qui s'est présentée en radioactivité et d'après laquelle les électrons émis sous forme de rayons $\beta$ sont en rotation à l'intérieur de l'atome et sont émis sans changement de vitesse. C'est à cette conception que se rattache le modèle d'atome

radioactif donné par Sir J.-J. Thomson : on imagine diverses combinaisons d'électrons circulant à l'intérieur d'une sphère positive, le système étant stable tant que la vitesse des électrons est supérieure à une certaine limite : si elle descend au-dessous, un réarrangement devient nécessaire au cours duquel des électrons peuvent être projetés au dehors. Cette hypothèse correspond à un vieillissement des atomes et n'est pas compatible, en toute rigueur, avec la loi exponentielle de destruction. Dans l'hypothèse où la destruction de l'atome serait due à l'intervention d'une cause extérieure, agissant à la manière d'un déclanchement, on peut, semble-t-il, admettre soit que les vitesses d'émission préexistent, soit qu'elles sont produites au moment de l'explosion.

De toute manière, si l'émission des particules $\beta$ avait lieu sans changement de vitesse, elle ne s'accompagnerait pas de l'émission de rayons $\gamma$. Il est vrai que l'expérience n'a guère indiqué jusqu'à présent de connexion très étroite entre les rayons $\beta$ et $\gamma$, par exemple en ce qui concerne l'intensité relative. Cependant, l'idée d'une telle connexion est très séduisante et ne doit certainement pas être abandonnée sans nécessité. On doit, au contraire, la développer au point de vue théorique et la soumettre au contrôle de l'expérience.

Les liaisons extrêmement remarquables qui ont été mises en évidence dans les discussions du Conseil entre les divers phénomènes moléculaires (thermiques, optiques, élastiques, magnétiques, etc.), montrent clairement que tous ces phénomènes dépendent des mêmes éléments constitutifs de l'atome, éléments qui apparaissent comme périphériques et qui interviennent dans les relations de l'atome avec l'extérieur. Les phénomènes radioactifs forment un monde à part, sans aucune relation avec les précédents. Il semble donc que ces phénomènes radioactifs ont leur point de départ dans une région plus profonde de l'atome, région inaccessible à nos moyens d'action et probablement aussi à nos moyens d'observation, sauf au moment des explosions atomiques.

**M. Poincaré. — Si les électrons sont animés d'un mouvement circulaire avant d'être expulsés, pourquoi ne produisent-ils pas de radiation?**

**Mme Curie. — Les électrons dont nous parlons ont des liaisons**

d'un tout autre ordre que les électrons de la couche extérieure de l'atome; ils peuvent être masqués par ces derniers au point de vue des radiations qu'ils devraient émettre.

En ce qui concerne le passage des rayons β à travers la matière, la diminution de vitesse des rayons β avant l'arrêt final semble être moins importante que pour les rayons cathodiques. Pour des rayons β très rapides, de vitesse supérieure à $2.75 \times 10^{10}$ (coefficient d'absorption, 12 à 14), on observe un coefficient d'absorption à peu près constant jusqu'à réduction de l'intensité au centième de sa valeur. Cette absorption est toujours accompagnée d'une diffusion, d'autant plus importante que les rayons sont moins rapides. Pour concilier cette diffusion avec la loi exponentielle simple, M. Schmidt a admis que la diffusion est complète après la traversée d'une épaisseur relativement faible et se maintient ensuite dans le reste du parcours : on retrouve ainsi la loi exponentielle à condition d'admettre que la vitesse de chaque particule est peu modifiée jusqu'aux derniers chocs.

M. Schmidt a montré qu'après une réduction de l'intensité au-dessous du centième par absorption, on commence à observer un accroissement du coefficient d'absorption, c'est-à-dire une diminution de vitesse.

M. W. Wilson a observé, par la méthode de déviation magnétique, un changement de vitesse pendant le passage des rayons β du radium E à travers la matière.

Il y aurait ainsi le long du parcours des rayons β rapides une faible variation de vitesse, qui devient plus importante à mesure que la vitesse diminue.

Un autre argument dans le sens d'un faible changement de vitesse est apporté par les expériences de M. Makower qui a mesuré l'absorption des rayons β de deux manières : par la diminution de l'ionisation produite et par la diminution de la charge transportée. Par les deux méthodes, on trouve la même courbe ; ceci montre que l'absorption correspond réellement à un arrêt complet des particules.

On peut donc penser que cet arrêt a lieu en un seul choc exceptionnel, mais on peut aussi imaginer qu'il se produit progressivement le long d'un chemin de forme compliquée à l'intérieur de l'écran.

L'absorption d'une particule rapide dans un écran mince pourra être déterminée, soit par une série de déviations avec ralentissement progressif ramenant la particule β à l'état de particule cathodique, soit par un choc exceptionnel analogue à ceux que considère M. Sommerfeld.

Il ne semble pas jusqu'ici établi expérimentalement avec une certitude suffisante que l'arrêt des particules β s'accompagne d'émission de rayons γ.

M. Rutherford. — La question de savoir si une particule cathodique ou une particule β perd graduellement sa vitesse à la suite d'un grand nombre de collisions ou la voit très notablement réduite par un choc particulièrement violent, est d'une grande importance vis-à-vis de toute théorie de la production des rayons γ. Comme M^me^ Curie l'a remarqué, les particules β éprouvent certainement une diminution graduelle de vitesse en traversant la matière.

En même temps, les résultats généraux trouvés pour l'absorption des rayons β par la matière conduisent à penser que les particules β peuvent, dans certains cas, rencontrer à l'intérieur des atomes qu'elles traversent, un champ si puissant qu'elles perdent une grande partie de leur énergie par radiation et éprouvent une réduction de vitesse considérable (¹).

(¹) La question discutée par M^me^ Curie et M. Rutherford: un électron perd-il son énergie cinétique progressivement (par une série d'ionisations) ou d'un seul coup, est si importante pour ma conception des rayons de Röntgen, que je voudrais insister de manière plus précise sur les faits correspondants. Il me semble que ma manière de voir (la particule cathodique source des rayons de Röntgen possédant encore au moment de son absorption sensiblement sa vitesse initiale) n'est pas en contradiction avec les faits cités par M^me^ Curie (une particule β produisant avant son absorption un grand nombre d'ions et devant avoir par suite sa vitesse notablement diminuée).

Dans sa thèse, qui va paraître aux *Annalen der Physik*, M. Kossel déduit des mesures de Lenard sur le coefficient d'absorption des rayons cathodiques (*Ann. d. Phys.*, t. XII, 1903; t. XV, 1904) et des mesures de Durack (*Phil. Mag.*, t. IV, 1902, p. 29) Glasson (*Phil. Mag.*, t. XXII, 1911, p. 647), sur la proportion des rayons secondaires aux rayons cathodiques primaires qui les produisent, qu'un électron lancé sous 30000 volts produit en moyenne 80 ionisations avant d'être absorbé, et qu'un électron lancé sous 4000 volts en produit environ 3. Eve (*Phil. Mag.*, t. XXII, 1911, p. 551) trouve qu'une particule β du radium C produit au total le long de sa trajectoire environ 12 000 ionisations.

Admettons par ionisation produite une perte d'énergie d'environ 10 volts;

Une telle interprétation du décroissement du nombre des particules β après leur passage à travers la matière conduit à penser que les rayons γ excités par les rayons β prennent naissance dans ces chocs particulièrement violents.

M. Wien. — Dans le phénomène de l'excitation des rayons γ par les rayons β, l'amoindrissement apparent de la vitesse des rayons β traversant la matière pourrait peut-être s'expliquer par la production des rayons secondaires.

M. Rutherford attire l'attention sur la complexité des rayons β émis par les substances radioactives. Les expériences de von Baeyer, Hahn et Mlle Meitner, ont montré qu'un grand nombre de faisceaux distincts de rayons β, caractérisés chacun par une vitesse déterminée, sont émis par une substance radioactive isolée. Cette grande complexité de la radiation β a été bien mise en évidence par les résultats récents de Danysz, qui a observé au moins 30 faisceaux distincts de rayons β émis par les deux substances radium B et C réunis. Il paraît certain que les phénomènes intérieurs à l'atome d'où résulte l'expulsion des particules β sont très complexes. Voici des photographies qui ont été obtenues par von Baeyer, Hahn et Mlle Meitner, et m'ont été communiquées par eux. L'action du champ magnétique sur les rayons β donne un

---

l'électron de 4000 volts en aura perdu 30 ou moins de 1 pour 100, celui de 30000 en aura perdu 800 ou moins de 3 pour 100 ; au contraire la particule β aura perdu l'énergie correspondante à 120 000 volts. Si l'on suppose à cette particule la vitesse initiale relativement élevée $\beta = 0{,}95$ elle possède en vertu de la théorie de relativité une énergie correspondante à 1 100 000 volts dont elle perd ainsi 11 pour 100, et peut-être davantage, car la vitesse $\beta = 0{,}95$ semble être une limite supérieure des vitesses observées pour les particules β du Ra C.

Il semble donc qu'on peut, sans erreur sensible, calculer l'émission des rayons de Röntgen comme si la particule cathodique possédait encore au moment de l'arrêt la totalité de sa vitesse initiale. Dans l'absorption des rayons β, on doit prévoir au contraire l'émission de rayons γ notablement plus mous et plus faibles qu'il ne correspondrait à la vitesse initiale des particules β. On doit tenir compte de ce fait quand on cherche à mettre en évidence les rayons γ résultant de l'arrêt des rayons β et ceci peut expliquer le résultat négatif de semblables recherches.

Dans les évaluations qui précèdent, on a étendu de manière hypothétique au cas des particules de grande vitesse et à l'absorption par les solides la valeur de 10 volts (Lenard admet 11 volts) qui correspond au travail d'ionisation par les électrons de faible vitesse dans les gaz. (*Note de M. Sommerfeld.*)

véritable spectre dans lequel à chaque faisceau de rayons correspond une bande noire bien nette sur la plaque photographique.

W. Wilson a montré par la méthode d'ionisation que les rayons β diminuent de vitesse en traversant la matière. Voici une photographie obtenue par v. Baeyer qui montre ceci très nettement. La diminution de vitesse par passage à travers la matière est manifestée par une déviation magnétique plus grande des rayons qui ont traversé une lame d'aluminium. L'aspect de la photographie semble montrer que les rayons restent sensiblement homogènes après avoir traversé une certaine épaisseur de matière, mais il est difficile de conclure sur simple examen d'une plaque photographique.

Mme Curie. — Les photographies de M. Rutherford se rapportent à des rayons β du thorium X, très lents pour des rayons β, mais beaucoup plus rapides encore que des rayons cathodiques.

Pour ces rayons, on observe un changement de vitesse très net mais pas très grand, sans diffusion trop marquée.

M. Rutherford remarque que la comparaison avec la théorie semble avoir fourni des résultats raisonnables pour l'énergie relative des rayons β et γ de l'uranium X et du radium E. Mais tel n'a pas été le cas pour les radiations du radium et du thorium. On a de fortes raisons de penser que l'énergie des rayons γ de ces substances est à peu près du même ordre de grandeur que l'énergie des rayons β. Pour faire cadrer ces résultats avec la théorie de Sommerfeld, il serait nécessaire de supposer que les rayons β de ces substances auraient été initialement expulsés avec une vitesse extrêmement voisine de celle de la lumière. Cela n'est pas impossible si l'on suppose que les particules β ont perdu une grande partie de leur énergie en émettant la radiation γ et en traversant le champ atomique. Il y a là une question digne d'attention.

A propos de l'avis exprimé par Mme Curie, qu'on n'a pas encore observé avec certitude la production des rayons γ par les rayons β, M. Rutherford attire l'attention sur les recherches toutes récentes de Gray, qui a nettement montré que des rayons γ étaient produits par les rayons β du radium E. Cette dernière substance est particulièrement propre à cette expérience, parce que sa radiation γ

primaire est extrêmement faible par rapport à celle de toute autre substance.

M. Rutherford ajoute que Gray a montré que les rayons $\gamma$ produits par les rayons $\beta$ ont une tendance à se propager dans la direction de ces derniers.

Mme Curie. — Dans les expériences de M. Gray, la distinction entre rayons $\beta$ et rayons $\gamma$ a-t-elle été faite en utilisant l'action du champ magnétique?

Mme Curie. — Le passage des rayons $\alpha$ dans la matière a pu être suivi d'assez près par la méthode des scintillations.

On peut dire, avec une grande approximation, que toutes les particules d'un faisceau traversent un écran très mince normal à la direction du faisceau.

Le parcours d'une particule $\alpha$ dans la matière est limité, et à peu près le même pour toutes les particules; le long du parcours la vitesse décroît de plus en plus rapidement. On a aussi mesuré l'angle moyen de déviation : celui-ci est une fonction de la vitesse et croît, d'abord lentement, puis très rapidement à la fin du parcours. En plus de ces phénomènes réguliers, on observe un très petit nombre de déviations exceptionnellement grandes, mises en évidence par les scintillations.

On peut dire, en comparant les rayons $\alpha$ et $\beta$, que pour les rayons $\beta$ le changement progressif de vitesse est beaucoup moins visible, tandis que la diffusion ou changement de direction l'est beaucoup plus que pour les rayons $\alpha$. Malgré cette différence, on peut penser que l'absorption se produit suivant des mécanismes analogues.

## § IV.

M. Einstein. — D'après la théorie de l'effet photo-électrique de Sommerfeld, on n'aurait une proportionnalité entre le nombre des électrons libérés par seconde et l'intensité de la lumière, qu'en se refusant totalement à admettre l'existence d'un amortissement.

M. Planck. — Peut-être la relation entre l'énergie d'oscillation

et le quantum d'énergie $h\nu$ dont on a besoin pour la déduction de la formule du rayonnement, pourrait-elle se trouver plus directement, en ajoutant au terme $\frac{h}{2\pi}$ dans la loi d'action de M. Sommerfeld, un coefficient entier.

M. Lorentz. — L'action W représentée par la formule (5) change de signe continuellement et peut donc prendre la valeur $\frac{-h}{2\pi}$ aussi bien que la valeur $\frac{+h}{2\pi}$. M. Sommerfeld veut-il dire que l'électron sera mis en liberté à un moment où W est positif, et est-ce pour cela que, dans la première des équations (6), le double signe a été omis?

M. Sommerfeld. — Le fait que je prends le signe positif $W = \frac{h}{2\pi}$ dans l'énoncé du principe, correspond en effet à cette hypothèse. J'ai cherché à justifier ce fait dans le paragraphe I de mon Rapport, par l'analogie avec le cas du point matériel isolé.

Le fait que dans l'équation (6) je n'ai utilisé que le signe + a une autre origine. Si je choisis pour l'équation (6) $x' = -n_0 x$, le temps nécessaire pour que la condition $W = +\frac{h}{2\pi}$ soit réalisée est toujours plus grand que si l'on choisit $x' = +n_0 x$. Le signe — n'intervient pas dans l'équation (6) lorsque la condition $W = \frac{h}{2\pi}$ est réalisée pour la première fois.

M. Lorentz. — On peut remarquer que lorsque $x'$ et $x$ ont le même signe, l'électron s'éloigne de sa position d'équilibre, ce qui pourrait favoriser sa mise en liberté; cela plaide en faveur du choix du signe positif pour W.

Ai-je eu raison de comprendre que les résultats trouvés plus tard pour les cas $n > n_0$ et $n < n_0$ dépendent en partie de ce choix du signe algébrique de l'action?

M. Sommerfeld. — Oui; si je posais $W = -\frac{h}{2\pi}$, j'obtiendrais un résultat de sens opposé à celui qui est exprimé par la loi de Stokes.

M. Lindemann remarque que la formule

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{ne^2}{mr^3}}$$

peut être déduite aussi du modèle d'atome de Thomson. Si l'on identifie la sphère positive avec le volume atomique, la force élastique est $\frac{e^2}{r^3} n$ et la fréquence

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{ne^2}{mr^2}}$$

ou

$$\lambda = \frac{2\pi c r^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{e\frac{e}{m}n}}.$$

Si l'on pose $r^3 = a\sqrt{2}$, ce qui représente l'arrangement le plus dense des atomes, et si l'on introduit les valeurs usuelles pour $c$, $e$ et $\frac{e}{m}$, il s'ensuit

$$\lambda = 65{,}7\sqrt{a}.$$

La démonstration donnée primitivement a été préférée, parce qu'il est prouvé que les forces d'attraction de Coulomb existent, tandis que le modèle d'atome de Thomson est encore hypothétique.

## § V.

M. Nernst. — Les lois proposées par M. Sommerfeld pour le choc de l'électron contre l'atome peuvent-elles être appliquées aussi au choc de deux atomes entre eux? Dans ce cas aussi les anciennes conceptions ont besoin d'être modifiées.

M. Sommerfeld. — Je suis jusqu'à présent dans le doute à ce sujet. Je ne pourrais donner une réponse définie, que s'il était établi que des rayons Röntgen sont produits par l'arrêt de rayons de Goldstein ou de rayons α. Si ces rayons de Röntgen ont le degré de dureté et l'intensité prévus par mon hypothèse, je devrai répondre affirmativement. Je considère d'ailleurs comme parfaitement possible (*voir* mon Rapport, p. 343) que des rayons de Röntgen ne soient pas produits dans ces conditions. Dans ce cas, je devrai dire que mon hypothèse s'applique seulement au système atome-électron.

LA

# THÉORIE CINÉTIQUE DU MAGNÉTISME

## ET LES MAGNÉTONS,

PAR M. P. LANGEVIN.

### I.

La théorie cinétique du para- et du ferro-magnétisme permet de calculer, à partir des données expérimentales, les moments magnétiques moléculaires.

Le cas le plus simple est celui des substances paramagnétiques diluées : gaz paramagnétiques comme l'oxygène ou solutions étendues de sels paramagnétiques. Pour ces substances l'expérience donne une susceptibilité $\chi$ inversement proportionnelle à la température absolue. Au lieu de la susceptibilité, ou coefficient d'aimantation par unité de volume, il nous sera commode de faire intervenir le coefficient d'aimantation moléculaire $\chi_m$, coefficient de proportionnalité au champ magnétisant H du moment magnétique I pris sous l'action de ce champ par une molécule-gramme de la substance considérée. Sa loi de variation avec la température donne

$$\chi_m = \frac{C_m}{T},$$

$C_m$ étant la constante de Curie rapportée à une molécule-gramme.

La théorie suppose que chaque molécule possède, à cause des courants particulaires dont elle est le siège, un moment magnétique $\mu$ que nous supposerons assez grand, quand il n'est pas nul (auquel cas la substance est diamagnétique), pour qu'on puisse

négliger ses variations sous l'influence du champ H, variations qui correspondraient d'ailleurs à un diamagnétisme superposé au paramagnétisme résultant de l'existence du moment moléculaire $\mu$.

Si toutes les molécules d'une molécule-gramme, en nombre égal à la constante d'Avogadro M, étaient orientées parallèlement les unes aux autres, il en résulterait pour la molécule-gramme un moment magnétique :

$$I_0 = \mu M, \tag{1}$$

correspondant à la saturation absolue.

L'agitation thermique s'oppose à ce parallélisme. Dans le cas des substances diluées où les actions directrices mutuelles des aimants moléculaires sont négligeables, il n'y a, en l'absence de champ extérieur, aucune orientation privilégiée et le moment magnétique résultant I est nul.

En présence d'un champ extérieur H, il y a prédominance de l'orientation pour laquelle l'axe magnétique de la molécule est parallèle à ce champ extérieur, mais on conçoit que cette prédominance puisse être d'autant moins marquée que l'agitation thermique est plus intense. Si nous admettons qu'on puisse appliquer à ce cas les résultats généraux de la mécanique statistique, nous pouvons calculer le moment magnétique résultant I pour une molécule-gramme.

Si l'axe magnétique d'une molécule de moment $\mu$ fait l'angle $\alpha$ avec la direction du champ extérieur H, l'énergie potentielle relative de la molécule et du champ est $-\mu H \cos\alpha$ et la loi de répartition de Boltzmann montre que le nombre des molécules dont les axes magnétiques ont des directions comprises dans un angle solide $d\omega$ autour d'une direction caractérisée par l'angle $\alpha$ est

$$dM = C e^{\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}} d\omega = C e^{\frac{I_0 H \cos\alpha}{RT}} d\omega.$$

La constante C relative à une molécule-gramme est déterminée par la condition que le nombre total des molécules soit égal à M, c'est-à-dire en posant

$$a = \frac{I_0 H}{RT}, \tag{2}$$

$$M = 2\pi C \int_0^{\pi} e^{a\cos\alpha} \sin\alpha \, d\alpha = 2\pi C \int_{-1}^{+1} e^{ax} \, dx. \tag{3}$$

La contribution d'une molécule de direction $\alpha$ au moment magnétique résultant I est $\mu \cos\alpha$, d'où

$$(4) \qquad I = 2\pi C\mu \int_0^{\pi} e^{a\cos\alpha} \cos\alpha \sin\alpha \, d\alpha = 2\pi C\mu \int_{-1}^{+1} x\, e^{ax}\, dx.$$

Par comparaison de (3) et (4), en tenant compte de (1), il vient

$$(5) \qquad \frac{I}{I_0} = \frac{\int_{-1}^{+1} x\, e^{ax}\, dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax}\, dx} = \frac{\operatorname{ch} a}{\operatorname{sh} a} - \frac{1}{a}.$$

Les moments magnétiques moléculaires, déterminés par comparaison de cette théorie avec l'expérience, sont tels que $I_0$ atteint rarement la valeur $3 \times 10^1$, de sorte qu'à la température ordinaire la quantité $a$ est au plus de l'ordre $10^{-6}$ H, et comme les champs que nous savons produire ne dépassent pas 50000 gauss, $a$ reste toujours petit par rapport à l'unité lorsque le champ extérieur H agit seul sur les molécules pour tendre à les orienter, comme c'est le cas pour les substances diluées.

Le second membre de (5) développé en série suivant les puissances croissantes de $a$ donne pour premiers termes

$$\frac{\operatorname{ch} a}{\operatorname{sh} a} - \frac{1}{a} = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots$$

et l'on peut, quand $a$ est petit devant l'unité, remplacer la relation (5) par

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{3}$$

ou

$$I = \frac{I_0^2}{3RT} H.$$

C'est la loi du paramagnétisme avec un coefficient d'aimantation moléculaire

$$\chi_m = \frac{I_0^2}{3RT}$$

conforme à la loi de Curie, et une constante de Curie

$$C_m = \frac{I_0^2}{3R}.$$

Cette relation permet de calculer le moment moléculaire saturé $I_0$ à partir de la constante de Curie, obtenue expérimentalement, par la relation

$$I_0 = \sqrt{3RC_m}. \tag{6}$$

J'ai appliqué cette formule à l'oxygène pour lequel Curie avait montré qu'il suit, à l'état gazeux, la loi de variation du coefficient d'aimantation en raison inverse de la température absolue. On obtient ainsi pour $I_0$, c'est-à-dire pour le moment magnétique que prendrait une molécule-gramme si tous les aimants élémentaires étaient orientés parallèlement, un nombre de même ordre que les aimantations obtenues expérimentalement pour le fer saturé.

La même formule a été utilisée par M. Weiss, pour calculer les moments magnétiques moléculaires d'un grand nombre de sels, à partir du coefficient d'aimantation de leur solution étendue, qui varie avec la température conformément à la loi de Curie. Ce procédé lui a fourni la plus grande partie des données expérimentales sur lesquelles s'appuie son hypothèse des magnétons.

## II.

Les autres données correspondent au cas des substances ferromagnétiques, et sont déduites de la théorie du champ moléculaire.

Cette théorie fait intervenir les actions mutuelles entre molécules que j'avais laissées de côté dans les raisonnements qui précèdent. M. Weiss admet que l'action directrice exercée sur une molécule, par la substance aimantée qui l'entoure, équivaut à la superposition au champ magnétique de Maxwell H, d'un champ *moléculaire* proportionnel à l'intensité d'aimantation de la substance, avec un coefficient N dépendant de la nature de celle-ci. Il semble en effet assez naturel d'admettre que l'action directrice exercée par les molécules sur l'une d'entre elles soit déterminée par le degré de parallélisme réalisé. L'ordre de grandeur du coefficient N, déduit par M. Weiss de sa théorie, et la variation de ce coefficient, dans le cas des alliages, avec leur composition, ne paraissent pas compatibles avec l'hypothèse que les actions mutuelles d'orientation soient d'origine magnétique. Elles sont

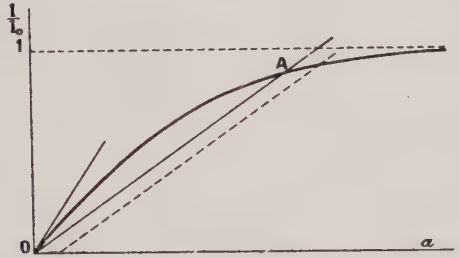
probablement de même nature que les actions directrices qui maintiennent une molécule d'un cristal orientée dans son réseau.

L'hypothèse du champ moléculaire conserve le résultat exprimé par l'équation (5) à condition d'y donner à la quantité $a$ la valeur

$$a = \frac{I_0}{RT}(H + NI). \tag{7}$$

L'introduction du terme NI permet à $a$ de prendre des valeurs beaucoup plus grandes, pour le même champ H, qu'en l'absence

Fig. 19.




d'actions mutuelles, et, par conséquent, au second membre de l'équation (5), de s'approcher de la valeur 1, qui correspond aux grandes valeurs de $a$, c'est-à-dire à I de s'approcher de $I_0$ qui correspond à la saturation absolue. La forme que prend maintenant l'équation (5) est telle que l'aimantation I, prise par la substance, figure à la fois dans les deux membres. Le moyen le plus simple, pour obtenir la solution de cette équation pour I, est d'employer la méthode graphique suivante :

Les relations (5) et (7) fournissent deux équations entre les inconnues $a$ et $\frac{I}{I_0}$, et leur solution est fournie par l'intersection des courbes qui leur correspondent dans le système de coordonnées $a$ et $\frac{I}{I_0}$.

La courbe qui correspond à l'équation (5) part de l'origine, avec une tangente de coefficient angulaire égal à $\frac{1}{3}$, et tend vers l'asymptote $\frac{I}{I_0} = 1$, pour $a = \infty$. L'équation (7) représente une

droite et peut être mise sous la forme

$$a = a_0 + \frac{NI_0^2}{RT}\,\frac{I}{I_0}.$$

L'abscisse à l'origine $a_0$ est la valeur de $a$ qui correspond au champ extérieur H et, comme on l'a remarqué plus haut, reste toujours très petite par rapport à l'unité, pour les champs réalisables, de sorte que la droite passe toujours très près de l'origine, à l'échelle de la figure.

Le coefficient angulaire de cette droite $\frac{RT}{NI_0^2}$ est proportionnel à la température absolue, de sorte que le point d'intersection A qui fournit la valeur cherchée de $\frac{I}{I_0}$, correspond à une saturation d'autant plus complète que la température est plus basse.

Au voisinage du zéro absolu, la saturation $I_0$ doit être sensiblement réalisée, et c'est de mesures faites dans ces conditions que MM. Kamerlingh Onnes et Weiss ont déduit les moments magnétiques moléculaires du fer, du nickel et du cobalt.

Supposons que le champ magnétisant H varie à température constante, et celle-ci assez basse pour que le coefficient angulaire $\frac{RT}{NI_0^2}$ soit notablement inférieur à $\frac{1}{3}$.

La droite se déplace alors parallèlement à elle-même et très peu, d'après la remarque précédente; l'intensité d'aimantation I change également très peu. Elle correspond à la saturation pour la température considérée. Il résulte d'ailleurs de la manière dont se coupent la droite et la courbe que l'état ainsi réalisé est stable. Quand le champ magnétisant est nul, un second point d'intersection se trouve à l'origine, et il est facile de voir qu'il correspond à un état instable, dans le cas supposé où la droite OA est au-dessous de la tangente à l'origine. La substance doit ainsi s'aimanter spontanément en l'absence de champ extérieur, et sous la seule action mutuelle de ses molécules.

Ceci est compatible avec les faits expérimentaux, puisque les substances ferromagnétiques sont constituées par l'agglomération d'un grand nombre de cristaux. Chacun de ceux-ci s'aimantera spontanément dans une direction déterminée à la fois par l'orientation de son réseau cristallin et par les accidents de sa forme

extérieure. Cette direction d'aimantation variera d'un cristal à l'autre, et si les cristaux sont suffisamment petits, l'aimantation moyenne sera nulle, sauf pour des substances comme la magnétite dans lesquelles les plages de réseau uniforme peuvent être d'étendue beaucoup plus grande que dans le cas des métaux. La nécessité d'un champ magnétisant, pour obtenir expérimentalement la saturation, correspond à la nécessité de rendre parallèles les aimantations des divers cristaux.

Cette existence d'une aimantation spontanée de la substance est la caractéristique la plus précise de la propriété ferromagnétique. Elle exige que la droite OA soit au-dessous de la tangente à l'origine, c'est-à-dire qu'on ait

$$\frac{RT}{NI_0^2} < \frac{1}{3}.$$

La température $\Theta$ définie par $\Theta = \frac{NI_0^2}{3R}$ correspond à la disparition du ferromagnétisme quand la température croît. C'est le point de transformation observé par Curie.

Au-dessus de cette température, en l'absence de champ magnétisant, la droite ne rencontre plus la courbe qu'à l'origine, et de telle manière que l'état correspondant est stable. La substance ne s'aimantera pas spontanément. Sous l'action d'un champ magnétisant, il est facile de voir sur la figure que l'aimantation prise est telle que le champ moléculaire NI est de même ordre que H, $a$ sera donc toujours très petit, et l'on peut utiliser la relation (5) sous la forme

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{3}.$$

d'où, par combinaison avec (7),

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_0}{3RT}(H + NI)$$

ou

$$I\left(T - \frac{NI_0^2}{3R}\right) = \frac{I_0^2}{3R}H,$$

d'où, en désignant toujours par $C_m$ la constante de Curie $\frac{I_0^2}{3R}$,

$$I(T - \Theta) = C_m H.$$

Comme dans le cas du paramagnétisme précédemment étudié, on doit avoir proportionnalité de l'aimantation au champ, le coefficient moléculaire correspondant $\chi_m$ étant donné par $\frac{C_m}{T-\theta}$. Au lieu de varier en raison inverse de la température absolue comme en l'absence d'actions mutuelles, il varie en raison inverse de l'excès de cette température sur celle du point de transformation, et n'existe que si cet excès est positif.

La détermination expérimentale de $\chi_m$ permet de calculer la constante de Curie $C_m = \chi_m(T-\theta)$ et d'en déduire le moment moléculaire $I_0 = \sqrt{3RC_m}$.

Cette méthode a été appliquée par M. Weiss et ses élèves à un grand nombre de substances, en particulier à la magnétite, aux métaux ferromagnétiques et à leurs alliages.

## III.

Le cas de la magnétite traité par cette méthode est un des premiers qui ait mis M. Weiss sur la voie de son hypothèse des magnétons. Les déterminations de la constante de Curie, faites pour la magnétite au-dessus de son point de transformation, conduisent à des valeurs constantes dans des intervalles déterminés de température, mais brusquement variables quand on passe d'un de ces intervalles à un autre, montrant qu'au passage la substance subit un changement d'état qui modifie son moment magnétique moléculaire. Les valeurs prises successivement par cette quantité sont entre elles comme les nombres entiers 4, 5, 6, 8 et 10 (exactement 4, 4,88, 6,05, 7,96, et 10,06).

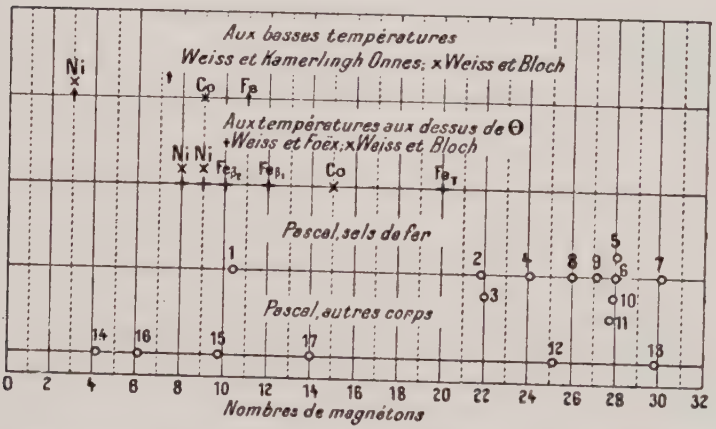
Le moment moléculaire de la magnétite augmente avec la température, mais de manière discontinue et par multiples entiers d'une même quantité.

Une relation simple du même genre existe entre les moments magnétiques moléculaires du fer et du nickel, déduits, comme nous l'avons vu, de l'aimantation à saturation au voisinage du zéro absolu.

Les nombres obtenus, 1240 pour le fer et 3381 pour le nickel, sont entre eux exactement comme 11 et 3, c'est-à-dire multiples entiers d'un magnéton-gramme égal à 1123,5.

L'application de la formule (6) à un grand nombre de sels paramagnétiques a été rendue possible par les déterminations de M. Pascal sur les solutions de ces sels. Le coefficient d'aimantation de la subtance dissoute est obtenu par l'additivité des propriétés magnétiques de cette substance et du dissolvant, diamagnétique dans le cas de l'eau. Les valeurs absolues sont obtenues en admettant pour l'eau la susceptibilité diamagnétique $-0,75\times10^{-6}$ qui

Fig. 20.




1. Ferricyanure de K et amm. — 2. Pyrophosphate de fer et d'ammonium. — 3. Citrate de fer et d'ammonium. — 4. Ferripyrophosphate de sodium. — 5. Ferrimétaphosphate de sodium. — 6. Chlorure ferrique. — 7. Sulfate ferrique. — 8. Ferrométaphosphate de potassium. — 9. Ferrooxalate de sodium. — 10. Ferropyrophosphate de sodium. — 11. Sulfate ferreux. — 12. Chlorure de cobalt. — 13. Sulfate de manganèse. — 14. Permanganate de potassium. — 15. Sulfate de cuivre. — 16. Sulfate de cuivre ammoniacal. — 17. Sulfate uraneux.

représente les moyennes des valeurs obtenues jusqu'ici par les divers expérimentateurs. Les résultats calculés, en admettant pour le magnéton la valeur 1123,5, sont représentés sur le Tableau ci-dessus. Ils mettent en évidence une régularité certaine dans la distribution des coefficients d'aimantation moléculaire.

Des mesures plus récentes de Mlle Feytis sur des sels solides ont fourni des concordances du même ordre que les précédentes.

Enfin, l'étude des métaux ferromagnétiques au-dessus du point

de Curie, par application de la formule

$$I_0 = \sqrt{3R\chi_m(T-\theta)},$$

a donné des résultats également conformes, en général, à l'hypothèse de M. Weiss. Le nickel pur donne $I_0 = 9018$, qui correspond à 8,03 magnétons, en admettant toujours pour le magnéton-gramme le nombre 1123,5 déduit des mesures de saturation magnétique aux basses températures.

Les alliages de fer et de nickel, quand on y fait décroître progressivement la teneur en fer, donnent pour $I_0$ la limite 10140 qui correspond à 9,03 magnétons. Si l'on remarque que la saturation magnétique du nickel aux basses températures correspond à 3 magnétons, que d'autre part les sels de nickel en solution ont un coefficient d'aimantation paramagnétique qui correspond à 16 magnétons, on constate une variation de l'aimantation moléculaire avec l'état physique ou chimique de la substance, comparable à celle présentée par la magnétite au-dessus du point de Curie, la variation se faisant toujours par nombres entiers de magnétons.

Le fer, étudié au-dessus du point de Curie, donne, comme la magnétite, trois valeurs successives pour la constante dans les intervalles de température : 774°, 828°, 920°, 1395°.

Les valeurs obtenues pour $I_0$, en admettant pour la particule magnétique ou molécule, la formule Fe, ne rentrent pas dans la loi générale, mais s'y conforment avec des nombres de magnétons respectivement égaux à 12,08, 10,04 et 19,85 si l'on admet, comme le rendent probable les phénomènes thermiques accompagnant les changements brusques du coefficient d'aimantation, une dépolymérisation progressive de la molécule magnétique, celle-ci étant composée, respectivement, de $3^{at}$, $2^{at}$ et $1^{at}$ de fer, dans les trois intervalles de température indiqués.

Des recherches plus étendues sont en cours d'exécution pour soumettre l'hypothèse à un contrôle expérimental qui deviendra d'autant plus rigoureux que le nombre des données utilisées sera plus grand.

## IV.°

Il existe une relation remarquable entre l'hypothèse des magné-

tons et celle des éléments d'action, sous la forme que lui a donnée M. Sommerfeld. Supposons que le moment magnétique moléculaire soit dû à la circulation d'un électron de charge $e$ et de masse $m$ autour d'un centre d'attraction, agissant, par exemple, en raison inverse de la $n^{\text{ième}}$ puissance de la distance. Si $r$ est le rayon de l'orbite et $\omega$ la vitesse angulaire de rotation, le moment magnétique équivalent est, dans le système électromagnétique,

$$\mathfrak{M} = \frac{e\omega r^2}{2}.$$

Si la force attractive est égale à $\frac{A}{r^{n+1}}$, l'énergie potentielle est de la forme

$$U = -\frac{1}{n}\frac{A}{r^n},$$

en supposant l'origine placée à l'infini. L'égalité de la force attractive et de la force centrifuge donne

$$m\omega^2 r = \frac{A}{r^{n+1}}.$$

D'où

$$U = -\frac{m\omega^2 r^2}{n}.$$

D'autre part, l'énergie cinétique a pour valeur

$$T = \frac{m\omega^2 r^2}{2}.$$

Nous appliquerons l'hypothèse de M. Sommerfeld sous la forme suivante : L'action correspondant à une période $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ de révolution de l'électron doit être égale à $\frac{h}{4}$, M. Sommerfeld ayant utilisé indifféremment les deux valeurs $\frac{h}{4}$ et $\frac{h}{2\pi}$.

L'équation

$$\int_0^\tau (T - U)\, dt = \frac{h}{4}$$

donne

$$m\omega^2 r^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)\frac{2\pi}{\omega} = \frac{h}{4}$$

ou

$$m\omega r^2 = \frac{h}{8\pi}\frac{2n}{n+2}.$$

Mais $mor^2$ est proportionnel au moment magnétique $\mathfrak{M}$, d'où

$$\mathfrak{M} = \frac{e}{m}\frac{h}{8\pi}\frac{n}{n+2},$$

et pour le moment magnétique d'une molécule-gramme

$$I_0 = \frac{m}{Me}\frac{h}{8\pi}\frac{n}{n+2}.$$

Si l'action pour une révolution, au lieu de correspondre à un élément d'action $h$, en faisait intervenir un nombre entier, $I_0$ serait un multiple de la quantité précédente.

On obtient ainsi, par application de la théorie de M. Sommerfeld, une connexion remarquable entre la théorie des magnétons et celle des éléments d'action.

Une remarque analogue à la précédente a été indiquée par M. Gans à la Naturforscherversammlung de 1911 à Karlsruhe, en introduisant uniquement l'énergie cinétique de l'électron au lieu de l'action.

La relation que nous venons d'obtenir permet de calculer le moment $I_0$ à partir de la constante $h$ de M. Planck, quand on choisit une valeur particulière pour l'exposant $n$. Si l'on suppose une attraction en raison inverse du carré de la distance, c'est-à-dire $n = 1$, si l'on fait $h = 6,5.10^{-27}$, $M = 7.10^{23}$, $\frac{e}{m} = 1,77.10^{7}$, on trouve

$$I_0 = 1080.$$

C'est là une concordance numérique remarquable avec la valeur expérimentale 1123,5 déduite par M. Weiss de la saturation du nickel et du fer à basse température et de l'étude des solutions paramagnétiques.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. LANGEVIN.

M. Wien. — En supposant qu'il y a des électrons gravitant autour d'un atome, il me semble plus simple d'adopter, au lieu de l'interprétation de Sommerfeld, celle des éléments d'énergie de Planck, puisqu'il s'agit d'un phénomène périodique. Cette conception doit d'ailleurs conduire au même résultat.

M. Langevin. — Dans l'hypothèse des éléments d'énergie, il faudrait faire intervenir la somme des énergies potentielle et cinétique au lieu de leur différence, et le terme $\frac{1}{n}$ interviendrait avec le signe opposé dans la formule qui donne le magnéton. Le facteur 4, qui intervient dans l'énoncé de M. Sommerfeld, disparaîtrait, et cela changerait l'ordre de grandeur du résultat. De plus l'hypothèse de M. Planck a été introduite seulement dans le cas des actions proportionnelles à la distance, pour lesquelles la période et le quantum d'énergie sont indépendants de la configuration et de l'énergie totale du système.

M. Einstein. — Il serait intéressant d'appliquer le calcul précédent au cas d'un électron seul dans le champ magnétique.

M. Langevin. — Des électrons libres dans le champ magnétique s'enroulent autour des lignes de force dans un sens tel que le champ magnétique produit par eux est de sens inverse au champ extérieur; leur présence correspond à un diamagnétisme de la substance qui les contient. C'est ainsi que s'expliquent probablement les diamagnétismes particuliers du bismuth solide et des flammes. Les phénomènes diamagnétiques ne semblent donner expérimentalement aucune indication comparable à l'existence des magnétons dans les corps paramagnétiques. Il semble bien nécessaire, pour expliquer les propriétés de ces corps, de supposer à la molécule un moment magnétique permanent, antérieur à la création du champ.

M. Hasenöhrl. — Dans la formule de M. Langevin, on introduit

la mécanique statistique ; en introduisant l'élément d'action, ne faut-il pas retoucher la formule?

M. Langevin. — En introduisant, dans la théorie des gaz, la notion de l'élément fini d'action de M. Planck, on obtient une distribution des vitesses linéaires ou angulaires qui, dans les conditions ordinaires, se confond avec la distribution de Maxwell. Il ne semble pas que l'introduction de ces éléments doive rien modifier à la théorie du paramagnétisme.

M. Poincaré. — L'orientation des molécules ne varie que lentement ; ces variations correspondent donc à une petite valeur de $\nu$, ce qui permet d'appliquer la méthode de Boltzmann.

M. Wien demande si ces théories s'appliquent au diamagnétisme.

M. Langevin. — Le diamagnétisme est dû à l'action sur les électrons du champ électrique produit pendant la période d'établissement du champ magnétique : les vitesses de circulation des électrons sur leurs orbites sont modifiées dans le sens qui correspond à une polarisation diamagnétique. Cet effet se produit seul si les molécules ont un moment magnétique résultant nul. Dans le cas contraire, les molécules s'orientent partiellement, d'autant plus que la température est plus basse, et il se superpose au diamagnétisme initial qui se produit toujours, et qui est connexe du phénomène de Zeeman, un paramagnétisme généralement très grand par rapport à lui.

# L'ÉTAT ACTUEL

DU

# PROBLÈME DES CHALEURS SPÉCIFIQUES

PAR M. A. EINSTEIN.

## I. — RELATION ENTRE LES CHALEURS SPÉCIFIQUES ET LA FORMULE DU RAYONNEMENT.

La théorie cinétique de la chaleur a obtenu une de ses premières et de ses plus belles confirmations dans le domaine des chaleurs spécifiques, en réussissant à déduire exactement la chaleur spécifique d'un gaz monoatomique à partir de son équation d'état. C'est précisément dans ce même domaine des chaleurs spécifiques que se manifeste aujourd'hui l'insuffisance de la mécanique moléculaire. D'après cette mécanique, l'énergie cinétique moyenne d'un atome, qui n'est pas rigidement lié à d'autres, est toujours égale à $\frac{3}{2}\frac{RT}{N}$, où R représente la constante des gaz, T la température absolue et N le nombre des molécules dans une molécule-gramme. Il en résulte immédiatement que la chaleur spécifique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique, rapportée à une molécule-gramme, est égale à $\frac{3}{2}$R ou à 2,97 calories par molécule-gramme-degré, ce qui concorde très bien avec l'expérience.

Si l'atome, au lieu d'être mobile librement, est lié à une position d'équilibre, il lui correspond, non seulement l'énergie cinétique moyenne indiquée, mais encore une énergie potentielle. C'est là ce que nous devons admettre dans le cas des corps solides.

Si l'équilibre des atomes est stable, tout déplacement d'un atome correspond à une énergie potentielle positive et, comme l'écart moyen, à partir de la position d'équilibre, doit augmenter avec l'agitation thermique, c'est-à-dire avec la température, il doit toujours correspondre à cette énergie potentielle un terme positif dans la chaleur spécifique. La chaleur atomique d'un solide devrait donc être, d'après notre mécanique moléculaire, toujours plus grande que 2,97. On sait que si les forces qui lient un atome à sa position d'équilibre sont proportionnelles à l'écart, la théorie prévoit pour la chaleur atomique la valeur $2 \times 2{,}97 = 5{,}94$. On sait en fait, depuis longtemps, que la chaleur atomique des éléments solides à la température ordinaire a, pour la plupart d'entre eux, des valeurs qui ne s'écartent pas notablement de 6 (loi de Dulong et Petit).

Mais on sait aussi, depuis longtemps, que certains éléments ont une chaleur atomique plus faible ; par exemple, H. F. Weber avait trouvé, dès 1875, que la chaleur atomique du diamant à — 50° était environ 0,76, c'est-à-dire beaucoup plus petite que la valeur prévue par la mécanique moléculaire. Ce résultat suffit pour montrer que la mécanique moléculaire ne suffit pas pour prévoir correctement la chaleur spécifique des solides, du moins aux basses températures. De plus, les lois de la dispersion ont permis d'établir qu'un atome ne peut pas être considéré comme un simple point matériel, mais qu'il contient des particules électrisées, mobiles par rapport au reste de l'atome, et celles-ci, en contradiction avec la mécanique statistique, n'apportent aucune contribution à la chaleur spécifique.

Il y a encore quelques années, nous n'avions aucune possibilité de relier cette insuffisance de la théorie à d'autres propriétés physiques de la matière : les recherches de Planck (¹) sur le rayonnement thermique, sont venues jeter une lumière imprévue sur ce point. Si nous n'en sommes pas encore à pouvoir remplacer la mécanique classique par une autre qui donne des résultats exacts, même pour les rapides mouvements thermiques, du moins pouvons-nous prévoir suivant quelle loi se produisent les écarts à partir de la loi de Dulong et Petit, et relier quantitativement ces

(¹) M. PLANCK, *Vorl. über d. Theorie der Wärmestrahlung*, § 164-166.

écarts à d'autres propriétés physiques de la substance considérée.

Pour montrer clairement leur connexion avec notre problème, je vais d'abord rappeler rapidement la marche des idées dans les recherches de Planck.

Pour obtenir théoriquement la loi du rayonnement en équilibre dans une enceinte à température donnée (loi du rayonnement noir), il suffit de chercher pour quelle densité et quelle composition spectrale ce rayonnement est en équilibre statistique avec un gaz parfait, à condition toutefois d'avoir un mécanisme qui permette l'échange d'énergie entre le rayonnement et le gaz. Un tel mécanisme est fourni par une particule électrisée, liée à un point par des forces proportionnelles à l'écart (oscillateur). On supposera que des oscillateurs de ce genre, des molécules d'un gaz parfait et du rayonnement thermique, sont enfermés dans un espace limité par des parois parfaitement réfléchissantes. Les oscillateurs doivent, à cause de leurs charges électriques, émettre du rayonnement et subir des impulsions de la part du rayonnement présent dans l'enceinte. D'autre part, la particule électrisée de chaque oscillateur subit des chocs de la part des molécules et échange ainsi de l'énergie avec le gaz. Ces oscillateurs permettent donc un échange d'énergie entre le gaz et le rayonnement, et la répartition de l'énergie dans le système en équilibre statistique doit être entièrement déterminée par l'énergie totale, quand on suppose présents des oscillateurs de toutes les fréquences. Dans un travail, basé sur l'électromagnétique de Maxwell et sur les équations de la mécanique pour les mouvements de la particule électrisée de l'oscillateur, Planck a montré, qu'en l'absence du gaz, il doit exister entre l'énergie cinétique moyenne $\overline{E_\nu}$ d'un oscillateur (1) de fréquence $\nu$ et la densité correspondante $u_\nu$ du rayonnement la relation

$$\overline{E_\nu} = \frac{3c^3 u_\nu}{8\pi\nu^2}. \tag{1}$$

D'autre part, il résulte de la mécanique statistique que, si le gaz et les oscillateurs (non électrisés) sont seuls présents dans l'enceinte, il existe entre la température T et l'énergie moyenne $\overline{E_\nu}$

(1) Il s'agit ici d'un oscillateur à trois degrés de liberté.

d'un oscillateur la relation

$$\overline{E_\nu} = \frac{3RT}{N}. \qquad (2)$$

Si maintenant les oscillateurs se trouvent simultanément en équilibre avec le rayonnement et avec le gaz, comme nous devons le supposer dans notre raisonnement, les équations (1) et (2) doivent être simultanément vérifiées dans la mesure où elles restent applicables au nouveau système. En effet, si l'une d'elles n'était pas satisfaite, il en résulterait, en moyenne, un transport d'énergie soit entre les oscillateurs et le rayonnement, soit entre le gaz et les oscillateurs. Par élimination de $E_\nu$ entre ces deux équations, on obtient comme condition d'équilibre entre le rayonnement et le gaz

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3}\frac{R}{N}\nu^2 T,$$

c'est la seule loi du rayonnement qui soit d'accord, simultanément, avec la mécanique et l'électrodynamique, et cependant on admet généralement que cette équation ne représente pas les faits. Alors qu'elle donne, pour le rayonnement global, une densité

$$\int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \infty,$$

et conduit par conséquent à l'impossibilité d'un équilibre entre le rayonnement et la matière, pour un contenu thermique différent de zéro de celle-ci, l'expérience, au contraire, nous montre avec certitude qu'un équilibre statistique existe réellement pour une densité finie du rayonnement.

En face de ce désaccord entre la théorie et les faits, Planck propose la solution suivante : il abandonne l'équation (2) et, par conséquent, les fondements de la mécanique, mais conserve l'équation (1), bien que la mécanique intervienne pour l'établir, et obtient sa théorie du rayonnement en remplaçant (2) par une relation qu'il établit en introduisant, pour la première fois, l'hypothèse des quanta.

Pour ce qui suit, nous n'aurons besoin ni de l'équation (2), ni d'aucune relation qui la remplace, mais seulement de l'équation (1). Celle-ci exprime ce que doit être l'énergie moyenne d'un oscillateur pour qu'il émette, dans l'ensemble, autant de rayonnement

qu'il en absorbe. Si nous abandonnons l'équation (2), nous devons cependant admettre que l'équation (1) est exacte, non seulement quand l'oscillateur est soumis uniquement à l'action du rayonnement, mais encore quand il subit, en même temps, les chocs des molécules de gaz à la même température ; s'il en était autrement, il y aurait dans l'ensemble plus de rayonnement émis qu'absorbé par les oscillateurs ou inversement.

L'équation (1) est encore valable quand les changements d'énergie des oscillateurs sont produits surtout par échange avec les molécules du gaz; elle doit même subsister quand l'échange avec le rayonnement a disparu, si, par exemple, les oscillateurs ne contiennent pas de charges électriques. Elle se conserve encore lorsque la substance, avec laquelle l'oscillateur est en équilibre, au lieu d'être un gaz parfait, est un corps de propriétés quelconques et à condition seulement que l'oscillateur vibre de manière à peu près monochromatique.

Si nous introduisons dans l'équation (1), pour la densité de rayonnement $u_\nu$, la fonction de $\nu$ et de T, qui représente le mieux les expériences faites sur le rayonnement noir, nous obtenons l'énergie thermique moyenne d'un oscillateur à peu près monochromatique, en fonction de $\nu$ et de T.

Si nous acceptons la formule de Planck comme celle qui représente les faits avec la meilleure approximation, l'équation (1) donne :

$$\overline{E_\nu} = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{2''}$$

où $k = \frac{R}{N}$ et $h$ est la seconde constante de la formule de Planck ($h = 6,55.10^{-27}$).

Si nous admettons qu'un atome-gramme d'un corps simple à l'état solide renferme N semblables oscillateurs approximativement monochromatiques, nous obtenons la chaleur atomique en différentiant par rapport à T et en multipliant par N :

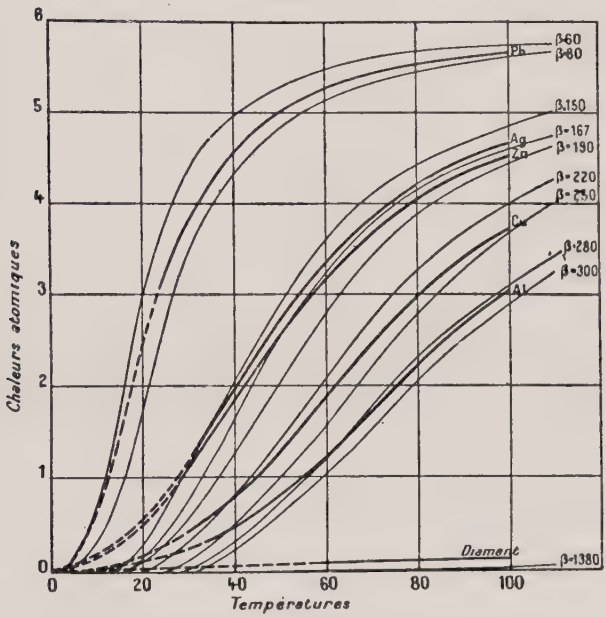
$$c = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}, \tag{3}$$

on a posé $\beta = \frac{h}{k}$.

La figure ci-jointe, extraite d'un travail de Nernst, montre dans quelle mesure cette formule représente la chaleur spécifique des éléments solides aux basses températures (¹). Les courbes expérimentales sont en gros traits, les courbes théoriques en traits fins et à côté de chacune de celles-ci est inscrite la valeur correspondante de $\beta\nu$.

Bien qu'il existe des écarts systématiques entre les courbes théori-

Fig. 21.




ques et expérimentales, l'accord est cependant tout à fait remarquable, si l'on songe que chaque courbe théorique correspond à un seul paramètre $\nu$, fréquence propre des atomes de l'élément considéré. Le maintien de l'équation (1) qui, d'après ce qui précède, n'est pas complètement justifié au point de vue théorique, reçoit donc une justification expérimentale complète.

Il est nécessaire d'insister sur ceci que, de la confirmation expé-

(¹) *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. XVII, 1911, p. 265.

rimentale de la formule (1), on ne peut rien conclure quant à l'exactitude de l'hypothèse des quanta. En général, la confirmation de (1) ne peut conduire à d'autres conclusions concernant la mécanique que celles qui découlent de la loi du rayonnement combinée avec l'équation (2).

D'où viennent les écarts systématiques entre les courbes théoriques et expérimentales? Pourquoi la chaleur spécifique diminue-t-elle moins vite aux basses températures, que la théorie ne le prévoit? Pour trouver à cette question une réponse, à mon avis satisfaisante, il est nécessaire d'examiner de plus près le mécanisme des oscillations thermiques des atomes.

Madelung (1), puis, indépendamment de lui, Sutherland (2) ont découvert la relation suivante. Si pour les sels binaires, KCl par exemple, on calcule, à partir des constantes élastiques, la fréquence des vibrations élastiques dont la longueur d'onde est de même ordre que la distance des molécules, on la trouve tout à fait voisine de la fréquence propre infra-rouge du même corps, telle que la fournit l'étude des rayons restants. Ce fait remarquable conduit tout naturellement à supposer que les mêmes actions mutuelles entre les atomes dont résultent les fréquences propres infra-rouges, ou plus généralement les oscillations des atomes autour de leurs positions d'équilibre, sont aussi celles qui s'opposent à la déformation du solide. En partant de là, Madelung (3) et moi (4), nous nous sommes proposé de calculer ces fréquences propres à partir des constantes élastiques, Sieveking ayant en vue les fréquences optiques des composés les plus simples et moi les fréquences propres dont dépend la variation des chaleurs spécifiques.

Le modèle le plus simple dont on peut partir, pour des calculs de ce genre, est le suivant. En supposant les atomes placés aux nœuds d'un réseau cubique, on trouve que chaque atome a 26 voisins immédiats qui en sont situés tous approximativement à une même distance $d$. A tout changement $\Delta$ de cette distance,

(1) E. Madelung, *Nachrichten d. kgl. Ges. d. W. z. Göttingen* (*Mat. Phys. Kl.*, t. XX, 1909, p. 11).

(2) W. Sutherland, *Phil. Mag.*, 6e série, t. XX, 1910, p. 657.

(3) E. Madelung, *Phys. Zeitschr.*, t. XI, 1910, p. 898.

(4) Einstein, *Ann. d. Phys.*, t. XXXIV, 1911, p. 120.

s'oppose une force $a\,\Delta$ ; le coefficient constant $a$ détermine la rigidité du solide. On peut évaluer en fonction de $a$ la compressibilité $k$ du solide d'une part, et, d'autre part, la fréquence propre des oscillations d'un atome autour de sa position d'équilibre. On obtient cette fréquence en supposant que l'atome considéré est écarté de sa position d'équilibre, tandis que ses 26 voisins conservent la leur.

En éliminant la variable auxiliaire $a$ entre les deux relations ainsi obtenues, on aboutit à la relation suivante entre $\nu$ et $k$ :

$$\frac{c}{\nu} = \lambda = 1{,}08 \times 10^3 \times M^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{6}} k^{\frac{1}{2}}, \qquad (4)$$

où $c$ est la vitesse de la lumière dans le vide, $\lambda$ la longueur d'onde qui correspond dans le vide à la fréquence $\nu$, M la masse moléculaire et $\rho$ la densité de la substance considérée.

Cette formule m'a donné pour l'argent $\lambda \times 10^4 = 73$, tandis que Nernst a déduit de ses mesures de chaleurs spécifiques $\lambda \times 10^4 = 90$. Cette concordance remarquable ne peut pas être due au hasard et l'on en peut conclure que les mêmes actions déterminent les propriétés élastiques et la fréquence propre thermique. Il est naturel qu'une formule comme la précédente ne donne la fréquence qu'avec une approximation assez grossière, puisqu'on n'y a fait intervenir aucune des propriétés particulières de la substance considérée, par exemple son système cristallin.

L'exactitude avec laquelle la formule (4) correspond aux faits dépend de la mesure dans laquelle la distance des atomes voisins, la masse d'un atome et le coefficient de compressibilité suffisent à caractériser la substance étudiée. S'il en est ainsi, on peut remplacer la compressibilité de la substance par une autre propriété fondamentale et obtenir une expression de la fréquence propre par des considérations de dimensions. Lindemann (1) a choisi la température de fusion $T_s$ et obtenu la formule

$$\nu = 2{,}12 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M v^{\frac{2}{3}}}},$$

où le coefficient numérique est déterminé empiriquement. Dans

(1) *Physik. Zeitschr.*, t. XI, 1910 ; p. 609.

cette formule $T_f$ est la température de fusion, $v$ le volume d'une molécule-gramme et M la masse moléculaire.

L'exactitude avec laquelle cette formule a été, jusqu'ici, vérifiée par les faits est beaucoup plus grande qu'on n'aurait pu le prévoir. J'emprunte le tableau suivant à un travail déjà cité de Nernst.

| Élément. | $\nu$ déduit de la chaleur spécifique. | $\nu$ déduit de la formule de Lindemann. |
|---|---|---|
| Pb..... | $1,44.10^{12}$ | $1,4.10^{12}$ |
| Ag..... | 3,3 | 3,3 |
| Zn..... | 3,6 | 3,3 |
| Cu..... | 4,93 | 5,1 |
| Al..... | 5,96 | 5,8 |
| I..... | 1,5 | 1,4 |

Revenons à l'explication de la différence entre les variations théorique et expérimentale de la chaleur spécifique avec la température. Selon moi, cette différence tient à ce que les oscillations thermiques des atomes sont très éloignées d'être monochromatiques, de sorte que ces oscillations possèdent, non pas une fréquence déterminée, mais tout un domaine de fréquences (1). Nous avons vu plus haut comment on peut calculer $\nu$ à partir des actions élastiques ; mais dans cette déduction, nous avons supposé, pour simplifier, que les atomes voisins de l'atome considéré restaient immobiles. En réalité, ils oscillent aussi et modifient par là le mouvement du premier atome. Je n'essaierai pas d'examiner de plus près quelle sera, dans ces conditions, la nature exacte du mouvement, mais je me bornerai à montrer, pour un cas particulier évident, qu'il ne saurait être question d'une fréquence déterminée.

Imaginons deux atomes voisins, oscillant dans la direction de la ligne qui les joint, tous les autres restant en repos. Les deux atomes doivent évidemment osciller avec une fréquence plus élevée quand leurs phases sont opposées (c'est-à-dire quand leurs élongations ont, à chaque instant, des signes opposés) que lorsqu'ils oscillent en concordance de phase. Dans le premier cas, en effet, l'action élastique entre eux intervient, tandis qu'elle disparaît dans

(1) Les opinions sont loin d'être concordantes à ce sujet. Par exemple Nernst, qui a beaucoup fait pour présenter ces questions sous une forme concrète, ne partage pas mon sentiment. (*Cf. Sitzungsberichte d. Berl. Akad.*, 1911).

le second, puisque la distance entre les deux atomes reste constante.

On doit donc supposer que le corps se comporte comme un mélange d'oscillateurs de diverses fréquences.

Nernst et Lindemann ont trouvé que les expériences faites jusqu'ici sont représentées d'une manière complète quand on admet que la substance se comporte comme un mélange d'oscillateurs dont une moitié possède la fréquence $\nu$ et l'autre moitié la fréquence $\frac{\nu}{2}$. A cette hypothèse, correspond la formule :

$$(3^a) \qquad \varepsilon = \frac{3}{2} R \left[ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right].$$

D'après ce qui vient d'être dit, je ne crois pas qu'il s'agisse là d'une formule ayant une signification théorique. Il ne pourrait en être autrement que pour une formule où interviendraient, par sommation, une infinité de valeurs de $\nu$. Il n'en est pas moins vrai que Nernst et Lindemann ont introduit un perfectionnement important en donnant cette formule, qui représente beaucoup mieux les faits que la mienne, sans introduire de nouvelle constante caractéristique de la substance considérée (¹).

Les formules (3) ou (3ª) nous donnent naturellement la possibilité de représenter aussi les chaleurs spécifiques des composés à l'état solide. Il suffit d'admettre, pour chaque espèce d'atome, une expression de la forme (3ª) et d'ajouter. Les composés possèdent, en général, des fréquences propres dans l'infra-rouge, qui se manifestent par des bandes d'absorption et par des domaines correspondants de réflexion métallique. Ces fréquences propres dans l'infra-rouge correspondent, comme l'a montré Drude, à des oscillations d'atomes électrisés. Ce sont donc des oscillations de même nature, produites sous l'action des mêmes forces, que celles précédemment étudiées. La seule différence est que les forces qui mettent les atomes en mouvement sous l'action du rayonnement,

(¹) L'étude précise des chaleurs spécifiques à l'état solide pour les composés binaires formés d'un atome très lourd et d'un atome très léger pourrait être intéressante, parce que l'atome le plus léger devrait effectuer des oscillations sensiblement monochromatiques.

contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'agitation thermique, présentent une certaine coordination dans l'espace, de sorte qu'on ne peut pas considérer comme indépendantes les unes des autres les phases des oscillations d'atomes voisins. Il en résulte qu'on ne peut pas admettre, sans précautions, l'identité des fréquences optiques et thermiques, bien que ces fréquences ne puissent certainement pas être très différentes.

Ces prévisions, relatives aux composés, sont vérifiées par les faits. D'après Nernst, les chaleurs spécifiques de KCl et NaCl peuvent être représentées de manière satisfaisante si l'on admet dans chacune de ces substances la même fréquence pour l'atome métallique et pour l'atome halogène. Comme le montre le Tableau suivant, emprunté au Mémoire de Nernst, il y a concordance entre la fréquence propre, déduite des mesures thermiques, et la fréquence moyenne de la bande d'absorption infra-rouge.

| $3\nu$ déduit des chaleurs spécifiques. | $3\nu$ obtenu par les rayons restants. |
|---|---|
| 232 | 203 |
| 265 | 309 |

Le développement théorique et expérimental de cette relation entre les propriétés thermiques et optiques des substances isolantes fournira certainement encore des résultats importants. Il est à espérer que nous en tirerons des indications sur le mécanisme de l'absorption : il semble que nous ne sommes pas éloignés de la solution de ce problème, du côté optique comme du côté thermique, dans le domaine de l'infra-rouge. En particulier, il serait très important de savoir comment varie le pouvoir absorbant avec la température.

Les résultats remarquables qui viennent d'être rappelés ne doivent pas nous faire oublier que nous ne savons rien sur les lois véritables du mouvement périodique des atomes, principalement dans le cas où des vitesses relativement faibles s'accompagnent de grandes accélérations. Cette ignorance se manifeste nettement quand nous cherchons à étendre à d'autres mécanismes les raisonnements qui donnent la variation avec la température de l'énergie moyenne de systèmes à oscillations périodiques simples. Ces nou-

veaux problèmes conduisent toujours à chercher l'énergie moyenne prise dans un champ de rayonnement noir par un système portant des charges électriques. Et nous pouvons résoudre ce problème sans faire appel à la Mécanique dont l'insuffisance est établie de manière incontestable. Nous devons considérer, dans l'état actuel de la question, comme un hasard heureux que l'équation (1), à laquelle conduisent ou semblent conduire les considérations de Planck, soit exacte comme le montre la théorie des chaleurs spécifiques. En fait, des considérations analogues conduisent dans d'autres cas à des résultats faux :

Considérons un résonateur; par exemple une molécule monoatomique avec une fréquence propre ultraviolette, librement mobile dans un champ de rayonnement. Nous pouvons, en étudiant les actions exercées par le rayonnement sur le résonateur, calculer l'énergie cinétique moyenne du mouvement d'ensemble que prend celui-ci (1). On doit dans ces conditions trouver pour cette énergie cinétique la valeur prévue par la théorie cinétique des gaz pour une molécule. Les considérations indiquées donnent au contraire, en partant des lois empiriques du rayonnement, exprimées par la formule de Planck, des valeurs beaucoup trop petites pour l'énergie cinétique du mouvement d'ensemble. Il est donc nécessaire de n'accepter qu'avec défiance toute application nouvelle de la méthode qui consiste à déduire les propriétés thermiques de la matière de la formule du rayonnement, puisque dans toute application de ce genre on doit s'appuyer sur la Mécanique, dont la validité n'est sûrement pas générale, et sur l'Électrodynamique qui devra probablement être abandonnée aussi.

Malgré ces difficultés de principe, il s'impose de chercher ce que donne la méthode en question dans le cas des mouvements de rotation d'une molécule diatomique rigide autour d'un axe perpendiculaire à la ligne de jonction des atomes.

Il est nécessaire de supposer aux deux atomes des charges électriques opposées et de se limiter au cas de la rotation autour d'un axe fixe. J'ai essayé de résoudre ce problème, je n'y suis pas parvenu à cause des difficultés d'ordre mathématique. La solution

(1) A. Einstein et S. Hopf, *Ann. d. Phys.*, 4e série, t. XXXIII, 1910, p. 1105.

indiquerait au-dessous de quelle température on doit s'attendre à trouver un rapport des chaleurs spécifiques (1) inférieur à $\frac{1}{5}$.

## II. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR L'HYPOTHÈSE DES QUANTA.

Nous arrivons maintenant à cette question d'importance capitale, mais malheureusement non résolue encore dans ses points essentiels : comment doit-on modifier la Mécanique pour la mettre d'accord avec la loi du rayonnement et avec les propriétés thermiques de la matière?

Ce que nous savons de plus net à ce sujet est déjà contenu dans le travail fondamental de Planck (2) sur la loi du rayonnement : on aboutit à une loi conforme à l'expérience pour la variation d'énergie cinétique d'un oscillateur en fonction de la température en supposant que l'oscillateur ne peut prendre d'énergie que par multiples entiers d'un quantum $h\nu$.

D'après la mécanique statistique, la probabilité $dW$, pour que l'énergie d'un oscillateur linéaire soit comprise entre E et $E+dE$ à la température T, est donnée par

$$dW = Ce^{-\frac{E}{kT}}dE.$$

D'après l'hypothèse des quanta, ce résultat devrait être remplacé par la formule

$$W = Ce^{-\frac{E}{kT}},$$

applicable seulement aux valeurs de E qui sont multiples entiers de $h\nu$, tandis que pour toutes les autres valeurs on devrait poser $W = 0$.

On en déduit pour l'énergie moyenne d'un oscillateur

$$\overline{E} = \frac{\Sigma EW}{\Sigma W} = \frac{0\,e^{-\frac{0}{kT}} + h\nu\, e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2h\nu\, e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots}{e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + \dots};$$

(1) Nernst a cherché d'une autre manière la solution de cette question *Zeitschr. f. Elektroch.*, 1911, n° 7, p. 270). Nous y reviendrons au paragraphe IV.

(2) M. Planck, *Ann. d. Physik*, t. I, 1900, p. 69.

cette expression se confond avec la formule donnée par Planck qui d'après sa théorie doit remplacer la formule (2) et qui, jointe à l'équation (1) conduit à la formule du rayonnement de Planck. Si simple que soit cette hypothèse, si simplement qu'elle permette d'obtenir la formule de Planck, elle n'en paraît pas moins singulière et déconcertante quand on l'examine de plus près.

Considérons un atome de diamant à la température de 73° absolus ; que nous indique la formule de Planck pour l'état d'oscillation de cet atome? Posons, avec Nernst, $\nu = 27{,}3 \cdot 10^{12}$, la formule de l'énergie moyenne donne (1)

$$\frac{\bar{E}}{h\nu} = e^{-18{,}6}.$$

L'énergie moyenne de l'oscillateur devient ainsi une fraction extrêmement petite, environ $10^{-8}$, du quantum d'énergie $h\nu$. A chaque instant il ne doit donc osciller qu'un seul atome sur $10^8$, tandis que les autres sont en repos absolu. Quelque convaincu que l'on soit de l'invalidité de notre mécanique pour de tels phénomènes, un résultat de ce genre paraît extrêmement singulier.

Je voudrais ajouter encore une remarque. D'après une communication personnelle de Eucken et Nernst, le diamant conduit la chaleur aux basses températures à peu près comme le cuivre, et la variation de la conductibilité avec la température n'est pas très rapide. Cherchons à nous représenter ce fait au point de vue de la théorie des quanta. Nous devons nous faire une image de la manière dont circulent les éléments d'énergie. Puisqu'ils sont si éloignés les uns des autres aux basses températures ils doivent circuler de manière tout à fait indépendante. De plus, un quantum, si l'on veut pouvoir parler d'une oscillation périodique simple des atomes, doit rester lié au même atome pendant au moins la durée d'une demi-oscillation. S'il passe ensuite à un autre atome, ce ne peut être qu'à un voisin du premier et naturellement selon les lois du hasard. Je ne donnerai pas le calcul simple qui traduit ces hypothèses, je remarquerai seulement que le flux de chaleur doit être proportionnel au gradient de distribution des quanta dans

(1) Pour permettre une interprétation théorique plus simple, j'emploie ici la formule théorique primitive et non la forme proposée par Nernst. Cela est permis car il ne s'agit ici que d'une évaluation grossière.

l'espace. Par conséquent, aux basses températures, le flux de chaleur est proportionnel à $-\frac{\partial}{\partial x}\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$, c'est-à-dire à $-\frac{1}{T^2}e^{-\frac{h\nu}{kT}}\frac{\partial T}{\partial x}$ et la conductibilité thermique doit être proportionnelle à $\frac{1}{T^2}e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ : elle devrait par conséquent, en opposition avec le résultat d'Eucken, tendre exponentiellement vers zéro aux basses températures (1).

Pour échapper à cette conclusion, on devrait faire sur le déplacement des quanta des hypothèses tout à fait invraisemblables. On voit que la théorie des quanta, sous sa forme la plus simple, pourra difficilement s'adapter aux faits d'une manière satisfaisante.

Dans ces conditions, il est naturel de chercher à tirer des propriétés thermiques de la matière, données expérimentalement, des conclusions relatives aux lois statistiques des phénomènes thermiques. Pour cela nous nous appuierons sur le théorème général de Boltzmann qui relie la probabilité statistique à l'entropie d'un état donné

$$S = k \log W + \text{const},$$

Ce théorème donne immédiatement la probabilité statistique d'un état déterminé pris par un système isolé quand l'entropie correspondante S est connue.

Appliquons ce théorème à un corps solide de chaleur spécifique C en contact thermique avec un réservoir de capacité calorifique infinie et de température T. Ce corps possède, dans l'état d'équilibre thermique, une énergie moyenne E, son énergie à un moment donné s'écartera de E d'une quantité $\varepsilon$ en général très petite et nous pouvons désigner par $T + \tau$ sa température à ce même instant. Ces fluctuations de l'énergie et de la température résultent nécessairement de la décoordination du mouvement thermique. L'entropie qui correspond à une valeur déterminée de $\varepsilon$ ou de $\tau$ s'obtient par l'équation

$$dS = \frac{C\,d\tau}{T+\tau} - \frac{C\,d\tau}{T}.$$

(1) En effectuant le calcul indiqué je trouve comme limite supérieure pour la conductibilité thermique

$$\frac{\Omega}{13}\,\nu^{-\frac{1}{3}}\,N^{-\frac{2}{3}}\,vc,$$

cette formule conduit à des résultats beaucoup trop faibles. On peut d'ailleurs l'obtenir sans avoir recours à l'hypothèse des quanta.

En choisissant convenablement la constante d'intégration et en négligeant les puissances de $\tau$ supérieures à la deuxième, il vient

$$S = -\frac{C\tau^2}{2T^2} = \frac{-\varepsilon^2}{2CT^2},$$

et le théorème de Boltzmann donne

$$W = ce^{-\frac{\varepsilon^2}{2kCT^2}}.$$

Le carré moyen $\overline{\varepsilon^2}$ des écarts de l'énergie à partir de la valeur moyenne E est donc

$$\overline{\varepsilon^2} = kCT^2.$$

Cette équation est tout à fait générale. Appliquons-la au cas d'un corps simple à l'état solide de fréquence $\nu$ et contenant $n$ atomes-grammes. Nous devons poser

$$C = 3nR\frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^2}.$$

Introduisons ceci dans l'équation précédente et éliminons T au moyen de la relation

$$E = 3nN\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1},$$

nous obtenons la relation simple

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2} = \frac{h\nu}{E} + \frac{1}{3Nn} = \frac{1}{Z_q} + \frac{1}{Z_f},$$

en désignant par $Z_q = \frac{E}{h\nu}$ le nombre des quanta de Planck présents en moyenne dans le corps et par $Z_f = 3nN$ le nombre total des degrés de liberté de tous les atomes du système. On voit, d'après cette équation, que les fluctuations relatives de l'énergie du système dues au mouvement thermique irrégulier sont dues à deux causes complètement distinctes qui correspondent aux deux termes du second membre. La fluctuation relative qui correspond au second terme

est celle qui, d'après la mécanique ordinaire, devrait exister seule (¹) et tient à ce que le nombre des degrés de liberté du système est fini; elle traduit l'existence des atomes et est indépendante de l'énergie contenue dans le système. La fluctuation relative qui correspond au premier terme ne dépend en aucune manière du nombre de degrés de liberté, mais seulement de la fréquence propre et de la quantité d'énergie présente en moyenne et s'annule quand cette énergie devient très grande. D'après sa forme, cette fluctuation correspond exactement à l'hypothèse d'après laquelle l'énergie est composée de quanta de grandeur $h\nu$ qui sont échangés indépendamment les uns des autres.

On peut, en effet, en négligeant le second terme, écrire l'équation sous la forme

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\varepsilon}{\mathrm{E}}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{z_q}},$$

mais nous avons vu que cette conception est difficile à mettre en harmonie avec les données expérimentales sur la conductibilité thermique.

On voit, d'après cette formule, que la fluctuation correspondant à ce terme ne dépend en aucune manière de la grandeur des atomes. Cette fluctuation pourrait provenir de ce que, quels que soient les porteurs de l'énergie, le nombre des distributions possibles de cette énergie diminue avec elle. Pour une faible énergie totale le mouvement moléculaire doit être coordonné de la même manière que si le nombre des degrés de liberté était petit. Ce qu'il y a d'inexact dans la forme actuelle de la théorie des quanta tient peut-être à ce qu'on y a considéré cette limitation du nombre des états possibles comme une propriété des degrés de liberté pris individuellement. Mais l'essentiel de la théorie des quanta paraît subsister : Si E devient de l'ordre de $h\nu$, la fluctuation relative devient de l'ordre de l'unité, c'est-à-dire que la fluctuation d'énergie est de l'ordre de grandeur de l'énergie elle-même ou encore l'énergie

(¹) Ceci se déduit facilement de l'équation

$$dW = Ce^{-\frac{E}{RT}} dE_1\, dE_2, \ldots, dE_{3n},$$

où les indices correspondent aux différents degrés de liberté.

totale est alternativement présente ou absente et se comporte par conséquent comme n'étant pas indéfiniment divisible. Mais il n'est pas indispensable d'admettre l'existence d'éléments distincts d'énergie de grandeur déterminée.

On peut se demander si l'équation qui vient d'être obtenue pour les fluctuations épuise le contenu thermodynamique de la formule du rayonnement de Planck ou de la formule ($2^a$) qui donne l'énergie moyenne d'un oscillateur. On voit facilement qu'il en est bien ainsi.

Si, en effet, dans l'équation des fluctuations nous remplaçons $\overline{\varepsilon^2}$ par notre résultat déduit du théorème de Boltzmann

$$\overline{\varepsilon^2} = kc\mathrm{T}^2 = k\mathrm{T}^2\frac{d\mathrm{E}}{d\mathrm{T}},$$

nous obtenons, par intégration, l'équation ($2^a$); une mécanique compatible avec l'équation obtenue pour la fluctuation d'énergie d'un corps solide idéal doit donc nécessairement conduire à la formule de Planck pour l'énergie d'un oscillateur.

Demandons-nous maintenant dans quelle mesure il est nécessaire d'attribuer aussi au rayonnement une structure discontinue au sens le plus large du mot. J'ai examiné ce problème de bien des manières et suis toujours parvenu à des résultats concordants.

Considérons un corps K de chaleur spécifique $c$, entouré d'une enceinte U, de chaleur spécifique infinie, à la température T et en équilibre permanent de température avec elle. A cause de l'irrégularité des phénomènes thermiques élémentaires, l'énergie de K subit des fluctuations autour de sa valeur moyenne E, de sorte qu'elle s'écarte en général de celle-ci d'une quantité variable $\varepsilon$. Il résulte du principe de Boltzmann que la moyenne quadratique de cette fluctuation est donnée par

$$\overline{\varepsilon^2} = kc\mathrm{T}^2.$$

Supposons maintenant que l'échange de chaleur entre U et K se fasse exclusivement par rayonnement. La surface de K sera supposée parfaitement réfléchissante, excepté dans la petite portion $f$ qui sera supposée complètement absorbante dans le domaine de fréquence $d\nu$ et complètement réfléchissante pour le reste du spectre. La surface $f$ reçoit continuellement du rayonnement de U et lui

en envoie. L'énergie rayonnante émise par $f$ en un temps donné est plus grande ou plus petite que l'énergie absorbée, suivant que la température de K est plus haute ou plus basse que T. Il en résulte que la température de K tend à s'approcher de la valeur T. Les fluctuations de température et d'énergie de K, déterminées par le principe de Boltzmann, sont dues aux fluctuations irrégulières des phénomènes de rayonnement. Celles-ci doivent être telles qu'il en résulte les fluctuations connues dans la température de K et sont par conséquent calculables.

Une propriété importante des fluctuations du rayonnement émis et absorbé par $f$ s'obtient sans calcul. Les fluctuations de l'émission et de l'absorption doivent être égales en moyenne. Il en est ainsi en effet de manière évidente dans le cas particulier où la surface $f$ est à très petite distance d'une surface égale $f'$ de l'enceinte. Dans ces conditions, le rayonnement émis par $f'$ subit les mêmes fluctuations que le rayonnement émis par $f$, et le rayonnement émis par $f'$ est identique avec le rayonnement absorbé par $f$. Si la position par rapport à l'enceinte est changée, la fluctuation de l'énergie absorbée par $f$ reste la même que précédemment, car le rayonnement émis par $f$ est indépendant de sa position par rapport à l'enceinte et l'effet global des deux fluctuations d'émission et d'absorption, c'est-à-dire la fluctuation d'énergie de K, est indépendant aussi de la position par rapport à l'enceinte. La propriété indiquée est par conséquent établie.

On démontrerait de la même manière que les fluctuations du rayonnement qui traverse une surface quelconque tracée dans un champ de rayonnement sont égales aux fluctuations d'émission d'une surface égale limitant un corps noir.

Désignons par S l'énergie rayonnante que la surface $f$ émet ou absorbe en moyenne pendant l'intervalle de temps $t$ à la température T ; S est une fonction de la température liée à $u_\nu$ par l'équation

$$S = \frac{1}{4} L u_\nu f t \, d\nu,$$

où L représente la vitesse de la lumière dans le vide.

Les énergies émises et absorbées dans un intervalle de temps déterminé $t$ s'écarteront respectivement de $\sigma_e$ et de $\sigma_a$ à partir de

la moyenne; $\sigma_e$ et $\sigma_a$ prendront des valeurs positives et négatives avec la même probabilité.

Le temps $t$ sera choisi assez grand pour que $\sigma_e$ et $\sigma_a$ soient petits par rapport à S, mais cependant assez petit pour que l'écart $\tau$ de la température du corps K à partir de sa moyenne ne se modifie pendant le temps $t$ que d'une quantité relativement petite.

Soit $\varepsilon$ l'écart à un moment donné de l'énergie du corps K à partir de sa valeur moyenne E.

Pendant l'intervalle de temps $t$ qui suit, $\varepsilon$ change : 1° par absorption de la quantité d'énergie $S_T + \sigma_a$; 2° par émission de l'énergie $-\left(S_{T+\frac{\varepsilon}{c}} + \sigma_e\right)$.

On a d'ailleurs, avec une approximation suffisante,

$$S_{T+\frac{\varepsilon}{c}} = S_T + \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial S}{\partial T}.$$

L'écart $\varepsilon$ de l'énergie à la fin du temps $t$ est donc devenu

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial S}{\partial T} + \sigma_a - \sigma_e.$$

Comme la valeur quadratique moyenne de $\varepsilon$ doit être constante on doit avoir

$$\overline{\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial S}{\partial T} + \sigma_a - \sigma_e\right)^2} = \overline{\varepsilon^2}.$$

Si l'on tient compte que

$$\overline{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)^2 \frac{\varepsilon^2}{c^2}}$$

est négligeable comme proportionnel à $t^2$, que

$$\overline{\varepsilon\sigma_a} = \overline{\varepsilon}\,\overline{\sigma_a} = 0$$

et aussi

$$\overline{\varepsilon\sigma_e} = 0,$$

$$\overline{\sigma_a\sigma_e} = 0,$$

et si l'on pose, d'après ce qui a été démontré,

$$\overline{\sigma_a^2} = \overline{\sigma_e^2} = \overline{\sigma^2},$$

on obtient

$$\overline{\sigma^2} = \frac{1}{c}\frac{\partial S}{\partial T}\overline{\varepsilon^2},$$

et en remplaçant $\overline{\varepsilon^2}$ par sa valeur déduite du théorème de Boltzmann

$$\sigma^2 = kT^2 \frac{dS}{dT}.$$

Les fluctuations du rayonnement thermique se présentent donc, ainsi qu'on devait s'y attendre, comme indépendantes de la capacité calorifique du corps K. Si l'on exprime S en fonction de $u$ par la relation donnée plus haut, et si l'on tire $u$ de la formule du rayonnement de Planck, on obtient par différentiation et élimination de T

$$\overline{\left(\frac{\sigma}{S}\right)^2} = \frac{h\nu}{S} + \frac{c^2}{2\pi\nu^2 f t\, d\nu}.$$

Cette équation donne la fluctuation relative moyenne de l'énergie qui passe dans un sens à travers la surface $f$ pendant le temps $t$, aussi bien, comme nous l'avons vu, dans le cas où $f$ se trouve au voisinage immédiat d'une paroi noire que dans le cas où $f$ se trouve dans l'espace à grande distance des parois. Ici aussi, le carré moyen de la fluctuation relative se compose de deux termes qui correspondent à deux causes indépendantes de fluctuation. Le second terme a une signification immédiate et peut se retrouver exactement par la théorie des ondulations. La fluctuation correspondant à ce terme de l'énergie rayonnante qui traverse une surface $f$ pendant le temps $t$, tient à ce que parmi les faisceaux infiniment nombreux dont se compose le rayonnement qui traverse la surface, ceux qui ont des directions, des fréquences et des états de polarisation voisins, donnent lieu à des interférences, c'est-à-dire que selon leurs différences de phase dans la région considérée ils peuvent se renforcer ou s'affaiblir mutuellement.

Comme les phases des différents faisceaux doivent être complètement indépendantes les unes des autres quand la paroi est suffisamment éloignée, des considérations de probabilité permettent de retrouver exactement la valeur moyenne de cette fluctuation et le calcul m'a montré que le résultat concorde avec le second terme de notre formule. On peut d'ailleurs se rendre compte sans calcul que cette fluctuation relative due aux interférences doit être indépendante de l'intensité du rayonnement c'est-à-dire de S, qu'elle doit être d'autant plus petite que la longueur d'onde est

plus courte, c'est-à-dire $\nu$ plus grand et d'autant plus petite aussi que la quantité d'énergie S correspond à une surface $f$ et à un temps $t$ et à un intervalle de fréquence $d\nu$ plus grands.

Le premier terme dans notre valeur de la fluctuation ne peut pas être expliqué par l'optique ondulatoire. Il correspond dans la distribution de l'énergie rayonnante à une irrégularité d'autant plus grande que la quantité d'énergie S est plus petite. La conception que l'énergie rayonnante est constituée par des quanta localisés de grandeur $h\nu$ conduit à cette fluctuation; mais cette manière de voir semble tout à fait inconciliable avec les phénomènes de diffraction et d'interférence. Nous nous heurtons ici à une énigme comme nous l'avons fait à propos des mouvements thermiques dans les solides.

De toute manière, il semble résulter de ces considérations que notre électro-magnétique ne peut, pas plus que notre mécanique, être mise en accord avec les faits.

Ce résultat peu satisfaisant nous conduit à soumettre à un examen critique les bases du raisonnement qui précède. L'issue la plus immédiate s'obtient en supposant que le théorème de Boltzmann doit être modifié et que la formule pour la fluctuation moyenne de l'énergie $\overline{\varepsilon^2}$ n'est pas justifiée, mais une semblable modification ne pourrait pas nous tirer d'affaire car notre théorie donne, pour les petites valeurs de $\nu$, des fluctuations $\overline{\sigma^2}$ conformes à la théorie des ondulations, et cette concordance disparaîtrait si l'on voulait modifier la formule qui donne $\overline{\varepsilon^2}$. On pourrait aussi penser que $\overline{\varepsilon^2}$ dépend du mécanisme par lequel se fait l'échange de chaleur entre le corps K et l'enveloppe. S'il en était ainsi la conception de Boltzmann sur la nature des phénomènes irréversibles serait fausse dans son principe, parce que la probabilité d'un état du système dépendrait alors d'éléments dont l'expérience montre que l'entropie ne dépend pas (mode d'échanges thermiques entre K et l'enceinte).

On pourrait encore supposer que la chaleur empruntée par K au rayonnement n'est pas exactement égale à l'énergie rayonnante qui tombe sur K, de sorte que les fluctuations de la chaleur prise par K ne seraient pas égales aux fluctuations du rayonnement qui tombe sur la surface $f$ sous la longueur d'onde qu'elle peut absor-

ber. Une telle hypothèse n'exige pas nécessairement un désaccord avec la conservation de l'énergie puisqu'on a toujours la possibilité d'admettre une accumulation de la différence entre les deux énergies incidente et absorbée. Cependant il faudrait se former une image du mécanisme d'une telle accumulation aussi ce qui, probablement, ne serait pas moins difficile que de se représenter une irrégularité considérable dans la distribution de l'énergie rayonnante.

Si l'on rejette cette hypothèse de l'accumulation on doit se résoudre à abandonner la loi de la conservation de l'énergie sous sa forme actuelle, par exemple en lui attribuant seulement une validité d'ordre statistique, comme on le fait déjà pour le second principe de la thermodynamique (1). Qui aurait le courage de prendre une décision de ce genre ?

Je n'ai eu d'autre objectif ici que de montrer combien sont fondamentales les difficultés dans lesquelles la formule du rayonnement nous entraîne, même si nous la considérons comme une simple donnée d'expérience.

## III. — APPLICATION DE L'HYPOTHÈSE DES QUANTA A DES FAITS GÉNÉRAUX.

Le résultat du paragraphe précédent peut se résumer ainsi : quand un corps échange de l'énergie par un mécanisme quasi-périodique de fréquence $\nu$, les propriétés statistiques du phénomène sont les mêmes que si l'énergie se déplaçait par quanta entiers de grandeur $h\nu$.

Bien que nous ne voyions pas par quel mécanisme peut être expliquée cette propriété nous devons admettre en tout cas que la disparition de l'énergie périodique doit se faire par quanta de

(1) J'ajouterai aux considérations précédentes qu'on peut appliquer la formule pour les fluctuations d'énergie $\overline{\varepsilon^2}$ à un champ de rayonnement limité par des parois diffusantes mais non absorbantes et avec lequel un corps peut échanger du rayonnement, dans le domaine de fréquence $d\nu$; on retombe naturellement sur une expression de même forme pour les fluctuations. Dans ce cas je ne vois pas qu'on puisse introduire l'hypothèse d'une accumulation et l'on ne peut choisir qu'entre la structure du rayonnement et la négation d'une validité absolue de la loi de la conservation de l'énergie.

grandeur $h\nu$, et aussi que de l'énergie doit être disponible par quanta semblables pour que les phénomènes périodiques de fréquence $\nu$ puissent se produire. En particulier, le rayonnement du domaine de fréquence $\Delta\nu$ qui peut produire une action déterminée, par exemple une certaine réaction photo-électrique pour une certaine densité de l'énergie rayonnante, doit encore pouvoir produire la même action pour une densité de rayonnement aussi faible qu'on le voudra.

Ces conséquences semblent être complètement vérifiées par les faits et il est essentiel de remarquer qu'on s'attendrait à tout autre chose dans les conceptions théoriques ordinaires. On devrait penser qu'une certaine densité minima de l'énergie électromagnétique est nécessaire, par exemple, pour provoquer la rupture d'une molécule par voie photochimique et que l'ébranlement électromagnétique produit par un rayonnement de faible densité devrait être insuffisant pour provoquer cette dissociation.

D'autre part, dans ces mêmes conceptions, on ne voit pas pourquoi les rayonnements de haute fréquence peuvent produire des phénomènes élémentaires de plus grande énergie que les rayonnements de fréquence moindre. Nous ne comprenons pas plus l'action spécifique de la fréquence que l'absence d'action de l'intensité. De plus, on a souvent fait remarquer qu'il est impossible de comprendre, dans nos conceptions théoriques ordinaires, pourquoi la lumière et, à un plus haut degré, les rayons de Röntgen et les rayons $\gamma$ peuvent, même avec les plus faibles intensités, provoquer l'émission d'électrons avec l'énergie considérable qui se manifeste expérimentalement.

En particulier, dans l'effet photo-électrique, l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique des électrons émis concorde avec le produit $h\nu$ propre aux rayons incidents et l'on constate que, dans la région où ne se produisent pas d'actions de résonance, cette énergie augmente avec $\nu$ à peu près comme $h\nu$.

Devant ces faits et en particulier devant les grandes fluctuations dans la conductibilité de l'air traversé par les rayons $\gamma$, nous pouvons difficilement échapper à la conclusion que, pendant l'absorption du rayonnement, l'énergie est apportée par quanta de grandeur considérable et que l'emprunt d'énergie des rayons secondaires ne peut pas se faire d'une manière continue dans l'espace et dans le

temps. Ces discontinuités qui rendent la théorie de Planck si difficile à accepter semblent vraiment exister dans la nature.

Les difficultés que rencontre une théorie satisfaisante de ces phénomènes fondamentaux paraissent actuellement insurmontables. Pourquoi un électron prend-il dans un métal frappé par les rayons de Röntgen, la grande énergie cinétique observée pour les rayons cathodiques secondaires ? Tout le métal se trouve dans le champ des rayons de Röntgen ; pourquoi seulement une petite partie des électrons prennent-ils cette vitesse de rayons cathodiques ? D'où vient-il que l'énergie n'est absorbée qu'en des points extraordinairement peu nombreux ? En quoi ces points diffèrent-ils des autres ?

Nous restons sans réponse devant ces questions et devant beaucoup d'autres.

C'est un point intéressant de savoir si l'absorption possède un caractère irrégulier également au point de vue du rayonnement qui s'absorbe, c'est-à-dire si deux faisceaux cohérents restent complètement cohérents lorsque chacun d'eux a été ramené par absorption à une même fraction de son intensité. On suppose d'ordinaire que la cohérence serait conservée, mais il serait bon de le vérifier expérimentalement.

Une autre question sur laquelle il est désirable d'être fixé expérimentalement est la suivante : on suppose généralement que les grandes vitesses avec lesquelles les électrons quittent les corps frappés par la lumière ultraviolette ou les rayons de Röntgen sont produites par une seule action élémentaire, mais nous n'avons aucune démonstration de ce fait. On pourrait imaginer que ces électrons acquièrent progressivement leur grande vitesse par un grand nombre de chocs avec des molécules soumises au rayonnement. Si cela était, nous devrions observer une diminution de la vitesse d'émission quand l'épaisseur de la lame soumise au rayonnement diminue. Également dans ce cas, et en particulier sous l'action des rayons de Röntgen faibles, un temps mesurable pourrait s'écouler entre l'arrivée du rayonnement et l'émission des premiers rayons secondaires. Par des expériences de ce genre, si elles donnent un résultat positif, il serait prouvé indiscutablement que les grandes vitesses des électrons ne peuvent pas être attribuées à une distribution de l'énergie rayonnante par quanta distincts.

Enfin, il serait de la plus grande importance d'examiner avec toute la précision possible si le phénomène secondaire qui accompagne l'absorption de rayonnement est réellement indépendant de l'intensité du rayonnement primaire. En effet, il ne faut pas perdre de vue que la température d'un rayon de faible intensité et de grande fréquence varie peu avec l'intensité. Si c'était donc la température du faisceau (avec ou sans influence de l'angle solide du faisceau) qui déterminait la distribution de vitesse des électrons dans l'effet photo-électrique, il devrait se produire une variation faible, quoique mesurable, de cette distribution avec l'intensité de rayonnement.

## IV. — ROTATION DES MOLÉCULES GAZEUSES. HYPOTHÈSE DE SOMMERFELD (1).

Deux autres tentatives importantes ont été faites pour relier la constante $h$ de Planck aux propriétés mécaniques des atomes ou des électrons.

Tout d'abord, Nernst, par des raisonnements approchés, a essayé de prévoir la variation avec la température de l'énergie de rotation des molécules. Puis, Sommerfeld a calculé le rayonnement électromagnétique émis au moment de l'arrêt des corpuscules cathodiques ou de l'émission des particules $\beta$, en s'appuyant sur l'hypothèse $L\tau = h$; dans cette relation, L est l'énergie cinétique d'une particule, $\tau$ la durée du choc et $h$ la constante de Planck.

Nous allons voir dans quelle mesure les résultats ainsi obtenus peuvent se déduire de la formule du rayonnement sans introduire d'hypothèses particulières. Nous devrons, dans ce qui va suivre, nous contenter d'approximations grossières.

Supposons avec Nernst, pour simplifier, que toutes les molécules du gaz diatomique considéré ont une fréquence de rotation déterminée $\nu$, la même pour toutes les molécules; alors la relation entre l'énergie de rotation E, la fréquence et la température ne différera probablement pas sensiblement de celle qui existe dans

(1) A. Sommerfeld, *Über die Struktur der γ-Strahlen, Sitz. Ber. d. kgl. bayerischen Akad. d. Wiss. Phys. Klasse* 1911.

le cas de l'oscillateur linéaire. On aura donc approximativement

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Désignons par I le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par le centre de gravité et perpendiculaire à la ligne de jonction des deux atomes; on doit poser, d'après la Mécanique,

$$E = \frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2.$$

Ces deux équations donnent la relation cherchée entre E et T par élimination de la fréquence $\nu$ (1).

Nernst et Lindemann ont déjà indiqué (2) le grand intérêt qu'il y aurait à étudier l'absorption dans l'infra-rouge des gaz diatomiques qui, comme HCl, possèdent probablement un moment électrique moléculaire. Du coefficient d'absorption on pourrait, par application de la loi de Kirchhoff, déduire le pouvoir émissif pour les diverses fréquences et obtenir ainsi la distribution des vitesses de rotation entre les molécules, la loi statistique des mouvements de rotation. On devrait, d'ailleurs, attribuer une partie de l'absorption aux oscillations des deux atomes dans la molécule.

Examinons maintenant l'hypothèse de Sommerfeld sur les chocs élémentaires.

La théorie cinétique des gaz monoatomiques est la seule partie de la mécanique moléculaire qui n'est pas atteinte par nos difficultés, parce que le mécanisme des chocs mutuels n'y joue aucun rôle. Nous pouvons cependant tirer de la formule du rayonnement des indications sur ce mécanisme en suivant une marche analogue à celle qui a permis de traiter le cas de l'oscillateur, tout en devant malheureusement, ici aussi, renoncer à édifier une théorie complète.

Imaginons, comme au paragraphe 1, un champ de rayonnement noir dans lequel se trouve un gaz monoatomique en équilibre thermique. La possibilité d'un échange d'énergie thermique entre le

(1) Nernst a remplacé la seconde de ces relations par $\beta\nu = a\sqrt{T}$. Ceci exigerait que la chaleur spécifique soit indépendante de la température.

(2) *Zeitschr. für Elektrochemie*, 1911, p. 826.

gaz et le rayonnement sera introduite en supposant que les molécules du gaz sont électrisées. Ceci leur permet d'absorber du rayonnement et d'en émettre, principalement au moment de leurs chocs entre elles et contre la paroi.

Supposons les chocs assez rares pour que chacun d'eux puisse être considéré comme un phénomène isolé. La théorie de Maxwell donne aisément le rayonnement émis au moment d'un choc si la vitesse de l'atome qui émet est donnée en fonction du temps.

D'après la loi de Kirchhoff,

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c}\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu},$$

où $\varepsilon_\nu$ est le pouvoir émissif, $\alpha_\nu$ le coefficient d'absorption d'un milieu. Pour une valeur donnée de $\nu$, $u_\nu$ est pratiquement nul au-dessous d'une certaine température et augmente ensuite rapidement. Comme $\alpha_\nu$ reste fini, ce qui vient d'être dit de $u_\nu$ s'applique aussi à $\varepsilon_\nu$.

D'après les formules de Planck ou de Wien, la condition pour que $u_\nu$ s'écarte appréciablement de zéro est

$$\frac{h\nu}{k\mathrm{T}} < \mathrm{Z},$$

où Z est un nombre de l'ordre de grandeur de l'unité.

Comme $k$T, à un facteur sans importance près, représente l'énergie de translation moyenne E de la molécule, on peut écrire cette condition sous la forme

$$h\nu < \mathrm{ZE}.$$

Des molécules chargées d'un gaz doivent donc, si E est l'énergie de leur translation, se choquer de manière qu'il n'en résulte aucune fréquence qui ne satisfasse à cette inégalité.

Si les chocs étaient brusques, les équations de Maxwell se trouveraient en défaut, puisqu'elles exigeraient aussi la présence des fréquences les plus élevées dans le rayonnement produit par le choc. Il ne doit donc pas y avoir de chocs brusques : les chocs doivent se produire assez lentement pour que des fréquences plus grandes que $\nu$ ne soient pas émises. Il est facile de montrer que la durée $\tau$ du choc qui satisfait à cette condition est de l'ordre de gran-

deur $\frac{1}{\nu_{max}}$. On peut donc écrire aussi la relation précédente :

$$h = E\tau Z,$$

Z étant un nombre de l'ordre de l'unité.

C'est l'hypothèse de Sommerfeld, qui permet de retrouver au moins l'ordre de grandeur du rapport de l'énergie des rayons de Röntgen à l'énergie des rayons cathodiques dont ils dérivent.

Il suffit donc d'admettre que la théorie des électrons est exacte en ce qui concerne l'émission de rayonnement pour pouvoir déduire l'hypothèse de Sommerfeld de l'équation du rayonnement. Si cette manière de voir correspond bien aux faits, une particule électrisée, un électron par exemple, ne rayonne au moment d'un choc qu'une très petite partie de son énergie cinétique, au moins s'il s'agit des vitesses qui se présentent dans l'effet photo-électrique (sans résonance) ou dans le cas des rayons cathodiques pas trop rapides.

Si l'on envisage l'émission d'électrons sous l'action du rayonnement comme le phénomène inverse du précédent, on est conduit à penser que la vitesse de ces électrons est une vitesse acquise progressivement par un grand nombre de degrés. Dans ces conditions, on devrait, comme il a déjà été dit, s'attendre à ce que, dans l'effet photo-électrique ordinaire par exemple, les électrons émis par des lames minces aient, toutes choses étant égales d'ailleurs, une vitesse plus faible que dans le cas des lames plus épaisses.

## DISCUSSION DU RAPPORT DE M. EINSTEIN.

### I.

M. Einstein. — Nous sommes tous d'accord que la théorie des quanta, sous sa forme actuelle, peut être d'un emploi utile, mais ne constitue pas véritablement une théorie au sens ordinaire du mot, en tout cas pas une théorie qui puisse être, dès maintenant, développée de manière cohérente. D'autre part, il est bien établi aussi que la dynamique classique, traduite par les équations de Lagrange et de Hamilton, ne peut plus être considérée comme fournissant un schéma suffisant pour la représentation théorique de tous les phénomènes physiques (*voir*, en particulier, le Rapport de M. Lorentz).

La question se pose de savoir quels sont les principes généraux de la Physique sur lesquels nous pouvons compter pour la solution des questions qui nous occupent. En premier lieu, nous serons d'accord pour conserver le principe de l'énergie.

Il doit en être de même, selon moi, pour le principe de Boltzmann sur la définition de l'entropie par la probabilité : nous devons en admettre sans réserves la validité. Nous devons à ce principe les clartés bien faibles encore que nous pouvons avoir aujourd'hui sur les états d'équilibre statistique dans lesquels interviennent des phénomènes périodiques. Les opinions diffèrent encore beaucoup sur le contenu véritable et sur le domaine de validité de ce principe. Pour cette raison, j'essaierai tout d'abord d'exposer brièvement ma manière de voir à ce sujet.

Considérons un système isolé d'énergie donnée. Il peut prendre une série d'états caractérisés chacun par des valeurs déterminées de grandeurs mesurables (volumes, concentrations, énergies de diverses parties du système, etc.). Soient $Z_1$, $Z_2$, .... $Z_l$, ces divers états compatibles avec l'énergie donnée du système. Si l'on amène le système initialement dans un de ces états ($Z_a$), il va,

d'après la thermodynamique, évoluer de manière déterminée en traversant des états successifs $Z_b$, $Z_c$, ..., vers un état final d'équilibre $Z_g$ dans lequel il restera ensuite indéfiniment. Nous savons cependant, d'après la théorie statistique de la chaleur d'une part, et les faits expérimentaux du mouvement brownien d'autre part, que la conception thermodynamique correspond à une description plus ou moins grossière de la manière dont le système se comporte *en moyenne*. Les phénomènes ne possèdent qu'en apparence le caractère d'irréversibilité que leur attribue la conception thermodynamique : en réalité, le système n'est pas fixé dans la configuration d'équilibre thermodynamique; il parcourt, au contraire, indéfiniment dans la suite des temps tous les états, sans exception, $Z_1$, ..., $Z_l$, compatibles avec son énergie interne.

Le fait qu'il y a, en apparence, une succession bien déterminée d'états à partir de l'état initial $Z_a$ et une fixation finale dans un état $Z_g$ d'équilibre thermodynamique tient, selon Boltzmann, à ce que, dans l'immense majorité des cas, il succède à l'état $Z_a$ un état $Z_b$ de plus grande probabilité. De tous les états $Z_b$, $Z_{b'}$, $Z_{b''}$, dans lesquels $Z_a$ peut se transformer pendant un temps donné très court $\tau$, ce sera l'état $Z_b$ qui se produira pratiquement toujours, parce qu'il a une probabilité immensément plus grande que l'état initial $Z_a$ et que les autres, $Z_{b'}$, $Z_{b''}$, etc. La succession bien définie en apparence des divers états est, en réalité, un enchaînements de probabilités constamment croissantes.

Une telle conception ne peut s'imposer à l'esprit que si l'on voit clairement ce qu'il faut entendre par la *probabilité* d'une configuration. Si le système abandonné à lui-même traverse une série infinie d'états, $Z_1$, ..., $Z_l$ dans un ordre quelconque, il correspond à chaque état une certaine fréquence d'apparition. Sur un temps donné très long T, il y aura une partie $\tau_1$ pendant laquelle le système se trouvera dans l'état $Z_1$. Si $\frac{\tau_1}{T}$ tend vers une limite lorsque T augmente indéfiniment, cette limite mesurera la probabilité de l'état $Z_1$, etc. La probabilité W d'un état est ainsi définie par sa fréquence relative lorsque le système est indéfiniment abandonné à lui-même. A ce point de vue, il est remarquable que dans l'immense majorité des cas, il y a, quand on part d'un état initial déterminé, un état voisin qui sera pris, le plus fréquemment de beaucoup, par le système abandonné indéfiniment à lui-même.

Si nous refusons, au contraire, de donner une semblable définition physique de la probabilité, l'affirmation que le système passe dans l'immense majorité des cas, d'un état initial dans un autre de probabilité plus grande, est sans aucune signification, ou, si l'on choisit arbitrairement une définition mathématique de la probabilité, c'est une affirmation arbitraire.

Si W est défini comme nous l'avons fait, il résulte de cette définition même qu'un système isolé, abandonné à lui-même, doit parcourir généralement des états successifs de probabilités constamment croissantes, de sorte qu'il en résulte entre cette probabilité et l'entropie S du système la relation de Boltzmann :

$$S = k \log W + \text{const.}$$

Ceci résulte du fait que W, dans la mesure où l'on admet que le système évolue spontanément de manière déterminée, doit augmenter constamment en fonction du temps, et de ce qu'aucune fonction indépendante de S ne peut avoir cette propriété en même temps que l'entropie elle-même. La relation particulière que donne le principe de Boltzmann à la relation entre W et S résulte des propriétés de l'entropie et de la probabilité des systèmes complexes définies par les équations

$$S_{\text{total}} = \Sigma S, \qquad W_{\text{total}} = \Pi W.$$

Si l'on définit W par la fréquence, comme nous l'avons fait, la relation de Boltzmann prend une signification physique précise. Elle exprime une relation entre des grandeurs observables en principe ; on peut en vérifier ou en infirmer l'exactitude. On utilise généralement cette relation de Boltzmann de la manière suivante : on part d'une théorie particulaire définie (par exemple, de la mécanique moléculaire), on calcule théoriquement la probabilité d'un état et l'on en déduit l'entropie de cet état par application de la relation de Boltzmann, de manière à connaître ensuite les propriétés thermodynamiques du système. On peut aussi procéder en sens inverse : déterminer par des mesures thermiques effectuées sur un système l'entropie correspondante à chaque configuration et en déduire la probabilité par la relation de Boltzmann.

L'exemple suivant nous servira pour discuter ce mode d'appli-

jusqu'au niveau $z = z_0$. Ceci fait, la particule se trouve au niveau de $z = z_0$. Nous devons, pendant ce déplacement, fournir du travail pour vaincre la pression osmotique de la particule. Si nous rapprochons les tamis jusqu'à la distance $\delta$ l'un de l'autre, ce travail a pour valeur $\frac{RT}{N} \log \frac{l}{\delta}$. Pour amener la particule exactement au niveau $z_0$, il faut faire tendre $\delta$ vers zéro et, par conséquent, dépenser un travail infini. On déduit facilement de ce qui précède que l'entropie a la valeur qu'on obtient en divisant le travail par la température, de sorte que

$$S = \text{const.} + \frac{R}{N} \log \delta.$$

S augmente donc indéfiniment quand $\delta$ diminue. Pour l'intervalle $dz$, on a donc l'entropie

$$S = \text{const.} + \frac{R}{N} \log dz.$$

D'autre part on a, pour ce même intervalle $dz$,

$$W = C\, dz.$$

La relation de Boltzmann

$$S = \frac{R}{N} \log W + \text{const.}$$

est donc ici remplie de manière indépendante du choix du domaine $dz$. Il en résulte vraisemblablement que l'équation de Boltzmann reste toujours exacte, à condition que S et W soient relatifs au même domaine.

M. Poincaré. — Dans la définition de la probabilité, la différentielle à mettre en facteur n'est pas arbitraire ; celle qu'on doit choisir, c'est l'élément d'extension en phase.

M. Lorentz. — M. Einstein ne suit pas la marche de Gibbs ; il parle tout simplement de la probabilité d'une certaine valeur de la coordonnée $z$.

M. Einstein. — Ce point de vue est caractérisé par le fait qu'on y introduit la probabilité (fréquence) d'un état défini de manière phénoménologique. On a ainsi l'avantage de ne faire intervenir

aucune théorie particulaire (par exemple, aucune mécanique statistique).

M. Poincaré. — Quelle que soit la théorie qu'on substitue à la Mécanique actuelle, il faudra toujours choisir pour la différentielle qui jouera le même rôle que l'extension en phase, un élément qui soit invariant.

M. Wien. — A mon avis, on ne peut établir la relation entre l'entropie et la probabilité, pour le rayonnement, qu'en considérant les atomes qui émettent.

M. Einstein. — Des considérations analogues à celles qui viennent d'être indiquées dans le cas de la particule en suspension peuvent être développées dans le cas du rayonnement intérieur à une enceinte. Imaginons une caisse avec des parois parfaitement réfléchissantes ou parfaitement blanches, de volume V et contenant un rayonnement d'énergie E sensiblement monochromatique et de fréquence $\nu$. Supposons l'intérieur de la caisse partagé en deux volumes $V_1$ et $V_2$ par une paroi réfléchissante ou blanche, percée d'une ouverture. D'ordinaire, le rayonnement se partagera entre les deux volumes $V_1$ et $V_2$ en deux parties $E_1$ et $E_2$ proportionnelles à ces volumes. Cependant, à cause des irrégularités dans les phénomènes de rayonnement, on aura successivement toutes les distributions compatibles avec l'énergie totale E. A chaque distribution $(E_1, E_2)$, correspond une probabilité déterminée W et aussi une entropie déterminée S. La relation de Boltzmann doit être satisfaite entre W et S. On peut déterminer, par application des lois du rayonnement, l'entropie correspondante à une répartition donnée et déduire de l'équation de Boltzmann la probabilité de la répartition considérée. Si le rayonnement est assez peu dense pour rester dans le domaine de validité de la loi du rayonnement de Wien, on trouve que la loi statistique de distribution est la même que si le rayonnement était composé de parties ponctuelles distinctes possédant chacune l'énergie $h\nu$. En particulier, la probabilité pour que l'énergie E soit entièrement localisée dans le volume $V_1$ a pour valeur :

$$W = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{E}{h\nu}}.$$

Ce résultat est particulièrement intéressant parce qu'il ne peut pas être concilié avec la théorie ondulatoire du rayonnement. C'est ce qu'on voit, du reste, sans calculs par les considérations suivantes.

Supposons donnée une distribution de rayonnement correspondant à une valeur déterminée E de l'énergie. Imaginons que tous les champs électriques et magnétiques, à l'intérieur de l'enceinte, soient multipliés par une constante $\alpha$ ; il en résulte une nouvelle distribution de rayonnement qui satisfait en même temps que la première aux équations de Maxwell et correspond au même domaine de fréquences et est également désordonnée. Dans cette seconde distribution, toutes les énergies sont $\alpha^2$ fois plus grandes que dans la première. Il en résulte que la nouvelle distribution des énergies $\alpha^2 E_1$, $\alpha^2 E_2$, doit avoir exactement la même probabilité, se produire aussi fréquemment que la distribution initiale $E_1$, $E_2$. La théorie des ondulations, sous sa forme actuelle, exige donc que la probabilité ou la fréquence d'une distribution dans le rapport $\frac{E_1}{E_2}$ soit indépendante de l'énergie totale E et dépende seulement de ce rapport. Ceci est en contradiction avec le résultat que nous avons obtenu à partir de l'entropie du rayonnement et de l'équation de Boltzmann.

L'hypothèse des quanta cherche, de manière provisoire, à interpréter l'expression obtenue pour la probabilité statistique W du rayonnement. Si l'on imagine le rayonnement composé de petits éléments d'énergie égaux à $h\nu$, on obtient immédiatement une explication pour la loi de probabilité du rayonnement dilué. J'insiste sur le caractère provisoire de cette conception qui ne semble pas pouvoir se concilier avec les conséquences expérimentalement vérifiées de la théorie des ondulations. Mais comme il résulte, selon moi, des considérations analogues à celle-ci, que les localisations du rayonnement conformes à notre électromagnétique actuelle ne correspondent pas à la réalité dans le cas du rayonnement dilué, il nous faut introduire d'une manière quelconque une hypothèse comme celle des quanta à côté des indispensables équations de Maxwell.

**M. Planck. — Je crois aussi que la relation**

$$S = k \log W + \text{const.}$$

s'applique à tous les cas, car je pense que cette relation est l'expression générale du principe que la seconde loi de la thermodynamique est, au fond, une loi de probabilité. Ainsi, l'entropie d'un état donne directement sa probabilité. Mais je ne crois pas qu'il y ait une définition absolument générale de la probabilité dont on puisse se servir ainsi en dehors de la dynamique classique, et qui permette de calculer la probabilité d'un état quelconque à partir des fluctuations autour de cet état dans le temps et dans l'espace, sans considérer des domaines élémentaires indépendants d'égale probabilité.

Spécialement au point de vue de l'hypothèse des quanta, il semble qu'il y ait des états dont le caractère est trop compliqué pour permettre de conserver la relation simple entre la probabilité et les fluctuations, telle que les domaines élémentaires la fournissent. Dans le cas du rayonnement noir dans le vide, je suis d'avis qu'il n'est pas possible de calculer l'entropie (probabilité) en ne considérant que les fluctuations d'énergie du rayonnement libre ; je pense, au contraire, qu'on ne peut y parvenir qu'en faisant intervenir soit la substance par laquelle le rayonnement est émis, soit une substance qui absorbe le rayonnement (*voir* mon Rapport, p. 15 et suivantes). Autrement, il ne serait pas possible de reconnaître les états élémentaires d'égale probabilité derrière l'état complexe qui résulte de leur superposition.

M. Lorentz. — Il me semble pourtant qu'on peut toujours parler de la probabilité pour que l'énergie contenue dans l'une des moitiés du volume considéré ait une valeur comprise entre $\xi$ et $\xi + d\xi$. Elle pourrait être mesurée par la partie d'un intervalle de temps très long pendant laquelle cette distribution de l'énergie est réalisée. Or, si l'on admet, d'une part, qu'une certaine distribution d'énergie, différente de la distribution uniforme, a une probabilité déterminée, et, d'autre part, qu'elle donne lieu à une valeur déterminée de l'entropie, je ne vois pas pourquoi on n'appliquerait pas le théorème de Boltzmann.

M. Langevin. — Si l'on peut définir pour le rayonnement une probabilité et une entropie, il paraît bien difficile de ne pas admettre entre ces deux quantités la relation générale de Boltzmann. Si nous considérons un système composé de matière et

d'éther, la probabilité d'une configuration est le produit des probabilités relatives à la matière et à l'éther pris séparément, l'entropie est la somme des entropies, et, par application du raisonnement que donne M. Planck dans son Rapport, on doit avoir proportionnalité de l'entropie au logarithme de la probabilité avec le coefficient de Boltzmann, pour l'éther comme pour la matière.

M. Poincaré. — C'est, en réalité, la définition même de la probabilité et de l'entropie.

M. Lorentz. — En fait, le premier terme $\frac{h\nu}{E}$ dans la formule de M. Einstein, semble être absolument incompatible avec les équations de Maxwell et les idées ordinaires des théories électromagnétiques. On le reconnaît de la manière que vient d'indiquer M. Einstein, et également par le raisonnement suivant : Soit P une plaque diathermane qui se trouve dans un espace rempli du rayonnement noir, et considérons l'énergie des rayons venant de cette plaque dans une direction déterminée et contenue à un moment $t$ dans un volume limité $v$. Cette énergie E provient des quantités d'énergie $E_1$ et $E_2$ qui, à un moment antérieur $t'$, existaient à l'intérieur de deux volumes $v_1$ et $v_2$, tous les deux égaux à $v$ et situés, le premier du même côté de la plaque P que le volume $v$, et le second du côté opposé. Désignons par $E_0$ la valeur moyenne commune de E, $E_1$, $E_2$, par $\alpha$, $\alpha_1$, $\alpha_2$ les écarts de cette valeur moyenne, et faisons abstraction des écarts qui se produisent par l'interférence, dans le volume $v$, des rayons qui y arrivent par réflexion et par transmission, on aura $\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}$ et l'on devrait trouver pour $\overline{\alpha^2}$ la même valeur.

Mais, si l'on désigne par $r$ le coefficient de réflexion

$$E = rE_1 + (1-r)E_2,$$
$$\alpha = r\alpha_1 + (1-r)\alpha_2,$$
$$\overline{\alpha^2} = [r^2 + (1-r)^2]\overline{\alpha_1^2},$$

ce qui est inférieur à $\alpha_1^2$. Ce résultat est dû à ce que nous avons tacitement admis que, pour une fréquence et un angle d'incidence donnés, c'est toujours la même fraction de l'énergie qui est réfléchie.

M. Nernst. — Ne pourrait-on pas mettre en évidence les fluc-

tuations de température en mesurant les résistances électriques à très basse température ?

M. Wien. — On pourrait peut-être éviter les difficultés provenant de ces fluctuations en supposant possible dans l'atome une accumulation d'énergie qui ne contribuerait pas immédiatement à l'élévation de la température. Un tel phénomène pourrait aussi se présenter dans la conductibilité calorifique.

M. Einstein. — Cette hypothèse ne peut servir en rien à expliquer la loi de répartition du rayonnement entre deux espaces communiquants, telle que nous l'avons déduite du principe de Boltzmann. De plus, elle ne peut pas s'appliquer au cas des gaz monoatomiques, et le corps désigné par K dans mon raisonnement peut être composé de tels gaz sans changement essentiel.

M. Langevin. — Je crois, comme M. Planck, que les conditions ne sont pas les mêmes quand le corps intérieur à l'enceinte est très voisin de la paroi et quand il en est éloigné. Dans ce dernier cas, les oscillations de l'émission et de l'absorption à la surface de l'enceinte et à la surface du petit corps sont indépendantes ; la probabilité de l'ensemble est le produit des probabilités. Quand, au contraire, les surfaces sont voisines, le milieu ne pouvant recevoir d'énergie, les oscillations ne sont plus indépendantes et l'application des raisonnements statistiques ne peut plus se faire de la même façon.

## II.

M. Kamerlingh Onnes. — M. Einstein a calculé, d'après les idées de Nernst, mais en suivant une autre voie, que la chaleur moléculaire à pression constante de l'hydrogène à 0° C. devrait présenter des écarts de 4 pour 100 par rapport à la valeur qui convient aux gaz diatomiques : je voudrais revenir sur une remarque que j'ai faite, à propos du rapport de M. Nernst, sur la chaleur spécifique de l'hydrogène.

Le calcul montrait que l'hydrogène devrait présenter une variation sensible de chaleur spécifique et se rapprocher des gaz monoatomiques, dès la température de 14° absolus; c'est ce qui décida M. Keesom et moi à étudier la question expérimentalement. Je vou-

drais faire remarquer maintenant qu'une telle vérification expérimentale promettait de donner un résultat, parce que le calcul laisse même prévoir un écart à 0° C. fait qui semble confirmé par les résultats de M. Pier sur lesquels M. Nernst a appelé l'attention. Un calcul plus précis, mais toujours basé sur la méthode de Nernst, nous a fourni un écart de 3 pour 100 pour la chaleur moléculaire à volume constant. Le résultat de Pier donne à peu près 4 pour 100.

M. Lorentz. — Il y a peut-être quelque intérêt à indiquer le résultat auquel on est conduit, si l'on applique l'idée des éléments d'énergie à une sphère rigide qui peut tourner autour d'un diamètre.

Si $\nu$ est le nombre de révolutions par seconde, l'énergie peut être représentée par $q\nu^2$, où $q$ est une constante. L'hypothèse que cette énergie doit être un multiple de $h\nu$ conduit aux formules suivantes, dans lesquelles $n$ est un nombre entier :

$$q\nu^2 = nh\nu, \qquad \nu = n\frac{h}{q}, \qquad q\nu^2 = n^2\frac{h^2}{q}.$$

La sphère devrait donc ne pouvoir tourner qu'avec des vitesses déterminées qui forment une progression arithmétique, et les valeurs de l'énergie qu'elle peut prendre seraient entre elles comme les carrés des nombres naturels.

Du reste, cette remarque n'a guère d'importance. Dans l'application de l'hypothèse des éléments d'énergie, on peut se borner à des systèmes pour lesquels il y a une fréquence déterminée qui dépend de leur nature, et qu'on peut indiquer d'avance.

M. Poincaré. — M. Nernst avait indiqué une formule où $\nu$ est proportionnelle à $\sqrt{T}$.

M. Einstein. — C'est une contradiction avec le résultat final de M. Nernst lui-même et qu'il faudrait éviter.

M. Poincaré. — A une température donnée, $\nu$ sera distribué suivant une certaine loi; que deviendrait la chaleur spécifique si, au lieu de $\nu$ moyen, on tenait compte de toutes les valeurs de $\nu$ et de leurs probabilités respectives?

M. Hasenöhrl. — Le modèle d'oscillateur de M. Nernst, dans

lequel un atome léger circule à distance constante autour d'un atome beaucoup plus lourd (*Zeitschr. für Elektrochemie*, 1911, p. 825), n'a pas de période propre déterminée. Mais si l'on calcule l'énergie de l'oscillateur, en supposant des domaines élémentaires définis dans l'espace généralisé, on trouve un terme de la forme (1)

$$\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}}-1}.$$

(1) Cette formule s'obtient facilement. L'énergie, qui est entièrement cinétique, a pour valeur

$$E = C_1(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}^2) = C\left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}p_2^2\right)$$

($\vartheta$, $\varphi$, sont les coordonnées sphériques; $p_1 = \frac{\partial E}{\partial \dot{\vartheta}}$, $p_2 = \frac{\partial E}{\partial \dot{\varphi}}$; $C_1$ et $C$ sont des constantes). En employant les notations de la mécanique statistique de Gibbs, nous avons

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \iint_{-\infty}^{+\infty} dp_1\,dp_2\, e^{-\frac{C}{\Theta}\left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}p_2^2\right)} = \frac{4\pi^2}{C}\Theta,$$

d'où

$$\overline{E} = -\Theta^2\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\Psi}{\Theta}\right) = \Theta.$$

Introduisons l'extension en phase

$$V = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \iint dp_1\,dp_2,$$

où $p_1$ et $p_2$ sont pris entre les limites o et $C\left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}p_2^2\right) = E$.

Un calcul simple montre que

$$V = \frac{4\pi^2}{C}E, \qquad E = \frac{C}{4\pi^2}V,$$

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{\Theta}\frac{C}{4\pi^2}V}\,dV = \frac{4\pi^2}{C}\Theta.$$

D'après la théorie des quanta, il faudrait écrire, au lieu de l'intégrale, une somme

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \sum_{x=0}^{x=\infty} h\,e^{-\frac{1}{\Theta}\frac{C}{4\pi^2}xh} = \frac{h}{1-e^{-\frac{1}{\Theta}\frac{Ch}{4\pi^2}}},$$

D'où

$$\overline{E} = -\Theta^2\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\Psi}{\Theta}\right) = \frac{Ch}{4\pi^2}\,\frac{1}{e^{\frac{1}{\Theta}\frac{Ch}{4\pi^2}}-1}.$$

(La quantité $h$ n'est pas la même que celle introduite par M. Planck; elle a les dimensions du carré d'une action). (*Note de M. Hasenöhrl.*)

$c$ et $c'$ ne dépendant que du moment d'inertie et pas de la fréquence $\nu$. Pour voir si cette formule peut être mise en accord avec la formule de Planck, il faudrait considérer la relation entre l'énergie du résonateur et l'énergie du rayonnement, ce qui serait probablement beaucoup plus difficile à faire qu'avec l'oscillateur de Planck. Le calcul de cette relation semble comporter de très grosses difficultés mathématiques.

M. Langevin. — L'introduction des éléments d'énergie me semble ne pouvoir se faire, comme le montre le raisonnement de M. Planck, à partir de son hypothèse des éléments d'extension en phase, que dans le cas où le système possède une période déterminée, indépendante de l'énergie qui peut y être accumulée. Il en est tout autrement dans la rotation, dont la période dépend essentiellement de l'énergie cinétique et d'où l'énergie potentielle est absente. Il me semble donc tout à fait arbitraire de faire intervenir les quanta d'énergie dans les rotations moléculaires.

M. Lindemann dit qu'à son point de vue, on ne doit pas faire l'hypothèse qu'une molécule gazeuse diatomique en rotation avec la fréquence $\nu$ ne peut prendre que des quanta d'énergie de la grandeur $h\nu$. S'il en était ainsi, en effet, une molécule gazeuse qui s'échauffe à partir du zéro absolu, devrait recevoir une fréquence $\nu_1$ à son premier choc. Puisqu'elle ne peut prendre qu'un multiple entier de $h\nu_1$, sa fréquence après le second choc serait $\nu_1\sqrt{1+n_1}$; après le troisième choc, $\nu_1\sqrt{1+n_1}\sqrt{1+n_2}$, etc.

Il est très peu probable qu'une autre molécule rencontre celle qui est considérée de manière que le moment de rotation soit exactement égal et de direction opposée. Les vitesses de rotation deviendraient ainsi tellement grandes qu'elles ne pourraient pas s'échanger, c'est-à-dire que la chaleur atomique serait $\frac{3}{2}$ R. L'introduction des quanta, loin d'être arbitraire, semble nécessaire, et il faut bien admettre la formule $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} = (2\pi\nu)^2 I$ ou une formule semblable pour éviter une contradiction avec les lois du

(1) *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. XVIII, 1911, p. 825.

rayonnement, mais on ne peut probablement pas la déduire de la conception ordinaire des quanta.

M. Lorentz se rappelle une conversation qu'il eut avec M. Einstein il y a déjà quelque temps, et dans laquelle il fut question d'un pendule simple qu'on raccourcirait en tenant le fil entre deux doigts, qu'on glisse vers le bas. Supposons qu'au commencement le pendule ait exactement un élément d'énergie tel qu'il correspond à la fréquence de ses oscillations, il semble alors qu'à la fin de l'expérience son énergie sera moindre que l'élément qui correspond à la nouvelle fréquence.

M. Einstein. — Si l'on modifie la longueur du pendule de manière infiniment lente, l'énergie de l'oscillation reste égale à $h\nu$, si elle était primitivement égale à $h\nu$ : elle varie proportionnellement à la fréquence. Il en est de même pour un circuit électrique oscillant, dépourvu de résistance, et aussi pour le rayonnement libre.

M. Lorentz. — Ce résultat est très curieux et fait disparaître la difficulté. En général, l'hypothèse des éléments d'énergie donne lieu à des problèmes intéressants dans tous les cas où l'on peut changer à volonté la fréquence des vibrations.

M. Warburg. — La fréquence d'un pendule filiforme en oscillation peut être augmentée sans échange de travail, si, comme le faisait Galilée, on fait buter un point du fil contre un arrêt, au moment où il passe par sa position d'équilibre, et si l'on fixe ce point pendant que le pendule continue son mouvement dans la même direction.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

M. Poincaré. — Ce que les nouvelles recherches semblent mettre en question, ce ne sont pas seulement les principes fondamentaux de la Mécanique, c'est quelque chose qui nous paraissait jusqu'ici inséparable de la notion même de la loi naturelle. Pourrons-nous encore exprimer ces lois sous la forme d'équations différentielles ?

D'autre part, ce qui m'a frappé dans les discussions que nous venons d'entendre, c'est de voir une même théorie s'appuyer tantôt sur les principes de l'ancienne mécanique et tantôt sur les nouvelles hypothèses qui en sont la négation ; on ne doit pas oublier qu'il n'est pas de proposition qu'on ne puisse aisément démontrer, pour peu que l'on fasse entrer dans la démonstration deux prémisses contradictoires.

M. Brillouin. — Je voudrais résumer l'impression que m'a laissée la lecture des rapports d'abord, et mieux encore l'ensemble de nos discussions. Peut-être ma conclusion semblera-t-elle bien timide aux plus jeunes d'entre nous ; mais, telle quelle, elle me paraît déjà très importante. *Il semble désormais bien certain qu'il faudra introduire dans nos conceptions physiques et chimiques une discontinuité, un élément variant par sauts, dont nous n'avions aucune idée il y a quelques années.* Comment faudrait-il l'introduire ? C'est ce que je vois moins bien. Sera-ce sous la première forme proposée par M. Planck, malgré les difficultés qu'elle soulève, ou sous la seconde forme ? Sera-ce sous la forme de M. Sommerfeld, ou sous quelque autre à chercher ? Je n'en sais rien encore ; chacune de ces formes s'adapte bien à un groupe de phénomènes, moins bien à d'autres. Faudra-t-il aller beaucoup plus loin, et bouleverser les fondements mêmes de l'électromagnétisme et de la mécanique classiques, au lieu de se borner à adapter la discontinuité nouvelle à la vieille mécanique ?

J'en doute un peu, et si importants que soient les phénomènes sur lesquels a porté notre attention, je ne puis oublier l'énorme masse des phénomènes physiques à la coordination desquels la mécanique et l'électromagnétisme classiques sont si bien adaptés ; c'est là un résultat acquis que je tiens à ne pas compromettre, dussé-je paraître bien conservateur à quelques-uns de nos collègues. L'incertitude même où nous restons sur la forme et l'étendue de la transformation à opérer, évolution ou refonte complète, est un puissant stimulant ; et il est sûr que ce souci nous poursuivra pendant de longues semaines, et que chacun de nous va s'attacher passionnément à la solution des difficultés dont nos discussions ont montré le caractère inéluctable et l'importance dans tant de domaines de la Physique et de la Chimie.

M. Langevin. — Il me semble important de remarquer que, malgré les difficultés auxquelles nous nous heurtons, l'idée heureuse de M. Planck a déjà permis la découverte de relations imprévues entre les faits, par exemple la relation entre les chaleurs spécifiques et les périodes optiques. Il y a là un progrès considérable réalisé tout récemment, et qui est dû à la théorie des quanta, malgré toute l'imprécision de sa forme actuelle. C'est le plus grand service que puisse rendre une théorie que de conduire à de telles découvertes, et celle-ci, quoique encore dans l'enfance, s'est déjà montrée éminemment utile.

M. Nernst. — Peut-être pourra-t-on un jour remplacer le procédé de calcul que nous a donné la théorie des quanta, si féconde en succès, par une autre conception, et revenir ainsi à la notion des changements d'énergie, par voie *continue* dans les oscillations atomiques ; par exemple, en modifiant la mécanique pure pour les cas extrêmes qui se réalisent dans les mouvements atomiques (fréquences de billions de tours par seconde).

Les atomes semblent présenter des résistances surprenantes à tous les mouvements à forte courbure et à petites vitesses ; au moins cela me paraît indiqué par l'allure générale des phénomènes.

Si l'on essayait de formuler ceci d'une façon provisoire, on pourrait dire qu'un point matériel présentera, dans un mouvement

à trajectoire courbe, non plus la force centrifuge

$$K = \frac{mv^2}{\rho},$$

mais la force

$$K = m \frac{\frac{a}{v\rho}}{\log\left(1 + \frac{a}{v\rho}\right)} \frac{v^2}{\rho},$$

$m$ masse, $v$ vitesse, $\rho$ rayon de courbure, $a$ constante naturelle. Nous pourrions donc nous figurer que son inertie a augmenté dans la proportion

$$\text{de } 1 \text{ à } \frac{\frac{a}{v\rho}}{\log\left(1 + \frac{a}{v\rho}\right)}.$$

On peut arriver ainsi à la formule de Planck en ajoutant différentes autres hypothèses, mais on rencontre de très grandes difficultés en essayant de développer une nouvelle mécanique basée sur de tels point de vue.

M. Poincaré partage le même avis. Avant d'admettre ces discontinuités, qui nous forceraient à abandonner l'expression habituelle des lois naturelles sous forme d'équations différentielles, il vaudra mieux essayer de la voie proposée par M. Nernst ; cela revient en somme à supposer que la masse, au lieu d'être constante, ou de dépendre seulement de la vitesse, comme dans la théorie électromagnétique, dépend également de l'accélération si celle-ci est très grande (1).

M. Brillouin. — Je crois bien que c'est réellement une discontinuité nouvelle qui s'impose à nos réflexions. Quelque chose qui était traité jusqu'ici comme variant avec continuité, apparaît main-

(1) J'ai, à mon retour à Paris, essayé des calculs dans cette direction ; ils m'ont conduit à un résultat négatif. L'hypothèse des quanta paraît être la seule qui conduise à la loi expérimentale du rayonnement, si l'on admet la formule habituellement adoptée pour la relation entre l'énergie des résonateurs et celle de l'éther, et si l'on suppose que des échanges d'énergie puissent se faire entre les résonateurs par le choc mécanique des atomes ou des électrons. (*Note de M. Poincaré.*

tenant comme variant dans certaines circonstances uniquement par accroissements brusques. Quelle grandeur est-ce? Dans quelles circonstances la variation cesse-t-elle d'être continue? Nous ne l'avons pas encore élucidé. J'ajoute qu'il n'est pas très satisfaisant d'être réduit à connaître une discontinuité par des phénomènes d'apparence continue; de l'introduire à l'origine d'une théorie pour la noyer ensuite, à l'aide de considérations statistiques. Si l'on pouvait imaginer quelque expérience qui fît saisir la discontinuité sur le vif, ce serait bien plus décisif et instructif.

Un tel désir semble chimérique, mais il ne peut l'être plus que ne l'eût été, il y a quelques années, le désir, aujourd'hui si merveilleusement satisfait, de compter un à un les atomes d'hélium émis par le radium.

M. Langevin. — Dans la théorie électro-magnétique, il intervient déjà une variation de la masse analogue à celle que propose M. Nernst. La masse n'est fonction de la vitesse seule que dans les mouvements quasi-stationnaires, dans lesquels on peut supposer que tout se passe comme si la vitesse actuelle avait toujours existé.

Dans le cas général, il faut faire intervenir dans le phénomène d'inertie toute l'histoire de l'électron et, par conséquent, non seulement l'accélération, mais aussi les dérivées d'ordre plus élevé.

# ALLOCUTION FINALE,

DE

## M. Ernest SOLVAY.

*le* 3 *novembre* 1911.

---

Madame, Messieurs,

Je vous remercie plus vivement encore aujourd'hui que je ne l'ai fait lundi à la séance d'ouverture du « Conseil », maintenant que je vous ai vus à l'œuvre et que j'ai pu apprécier la somme énorme de travail que vous avez fournie sans trêve, ni repos, ni distraction. J'en suis profondément ému, de même que je le suis d'avoir pu constater la grande supériorité de la présidence de notre éminent M. Lorentz.

Vous aurez fixé l'état actuel de la Science physique, dans une de ses directions fondamentales, en des assises qui occuperont dans son histoire une place remarquable, je n'en doute aucunement. Votre œuvre imprimée sera un monument que les siècles respecteront.

Mais malgré cela, Messieurs, et malgré les beaux résultats obtenus par le « Conseil », vous n'aurez pas tranché les difficultés générales de l'heure présente, ni surtout indiqué la voie franche et nette qui conduit à la détermination exacte calculée des éléments primordiaux très simples, en fonctionnement simple, que le philosophe entrevoit comme constituant cet univers actif, également simple en son intégralité, vers lequel est dirigée mon étude personnelle ; aussi mon devoir m'oblige-t-il à vous dire que je garde intactes les convictions que j'exprimais dans mon allocution d'ouverture du « Conseil ».

Si rien n'y met obstacle, conformément à un vœu général qui existe, je pense, nous pourrons nous réunir à nouveau en 1913 et

je me ferai un plaisir de vous y inviter; et alors, Messieurs, j'espère être moi-même en mesure de défendre devant vous ma thèse gravito-matérialitique parallèlement à vos propres thèses, escomptant qu'à ce moment mon étude aura acquis le degré d'achèvement voulu pour ce but; j'ai agi tout le temps pour qu'elle ne pût influencer vos délibérations préalablement fixées, mais en même temps pour qu'elle fût actée à l'occasion de la réunion du « Conseil ».

En attendant, si je pouvais formuler un désir, ce serait de voir donner suite aux expériences que j'ai en vue sur la recherche de l'origine de l'énergie brownienne et de l'énergie de radioactivité, dans la ferme pensée où je continue entièrement à être qu'elle provient du milieu extérieur et non du milieu brownien ou des corps radioactifs eux-mêmes. Vous pourriez facilement, je crois, vous, spécialistes, m'aider à obtenir satisfaction sous ce rapport en résolvant une bonne fois la question dans un sens ou dans l'autre sous mon contrôle. Je vous prie d'excuser ma ténacité à cet égard; demandez-vous, Messieurs, si elle ne vaut pas ou même ne prolonge pas les entêtements industriels de ma jeunesse, que j'aurais eu tort de ne pas avoir, vous ne l'ignorez peut-être pas; plus encore aujourd'hui que j'ai suivi vos discussions qu'avant cela, en effet, je suis d'avis que les divers Neptunes infimes de divers ordres qu'il vous reste à découvrir pour aboutir à l'accord général et à l'harmonie totale, devront se calculer d'abord à la façon de Le Verrier plutôt que de s'observer à l'ultra-microscope d'abord. Vous voudrez, Madame, Messieurs, je n'en doute pas, me faire le plaisir que je sollicite de votre bienveillance; je vous y aiderai de tout mon pouvoir.

---

Après l'allocution de M. Solvay, M. Lorentz prend la parole et, au nom des Membres du conseil scientifique, exprime de nouveau à M. Solvay leur vive appréciation de sa généreuse initiative et de l'intérêt qu'il a constamment porté à leurs travaux.

Le Président remercie ensuite MM. les Auteurs des rapports qui ont servi de base aux discussions, ainsi que MM. les Secrétaires qui ont eu à remplir et à mener à bien une tâche difficile; puis il déclare la clôture des séances du Conseil.

FIN

# TABLE DES MATIÈRES.


Pages.

ALLOCUTION DE M. E. SOLVAY ..... 1

DISCOURS DE M. H.-A. LORENTZ ..... 6

DISCOURS DE M. W. NERNST ..... 10

RAPPORT SUR L'APPLICATION AU RAYONNEMENT DU THÉORÈME DE L'ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE, par M. **H.-A. Lorentz**.

1. Indication des difficultés à résoudre ..... 12
2. La loi de Kirchhoff et le théorème d'équipartition ..... 13
3. La formule de Rayleigh-Jeans ..... 14
4. Désaccord entre cette formule et l'expérience ..... 15
5. Les méthodes de la mécanique statistique ..... 17
6. Les variables canoniques et le théorème de Liouville ..... 19
7. Extension du principe d'Hamilton aux systèmes électromagnétiques .... 19
8. Introduction des coordonnées ..... 22
9. Expression des énergies potentielle et cinétique ..... 23
10. Équations canoniques pour le système électromagnétique ..... 25
11. Application du théorème d'équipartition ..... 26
12. Énergie cinétique moyenne d'un électron ..... 28
13. Élimination des petites longueurs d'onde ..... 29
14. Examen de l'hypothèse de M. Jeans ..... 31
15. Les constantes de la loi du rayonnement ..... 33
16. Difficulté d'admettre une structure discontinue de l'énergie rayonnante. 34
17. Énergie cinétique prise par un corps dans le champ de rayonnement ... 35
18. Cas particulier d'un électron libre ..... 37

*Discussion du Rapport de M. Lorentz* ..... 40

LETTRE DE LORD RAYLEIGH ..... 49

*Discussion de la lettre de Lord Rayleigh* ..... 51

RAPPORT SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE, d'après MAXWELL et BOLTZMANN, par M. J.-H. Jeans.

Pages.

1. Valeurs expérimentales des chaleurs spécifiques..... 53

*Le théorème d'équipartition.*

2. Énoncé du théorème..... 54
3. Termes efficaces et non efficaces..... 55
4. Application aux chaleurs spécifiques..... 57

*Thermodynamique et entropie.*

5. Probabilité d'une distribution donnée d'énergie..... 58
6. Entropie et probabilité..... 60
7. L'équipartition comme condition d'entropie maximum..... 61

*Termes efficaces et non efficaces.*

8. Gaz..... 62
9. Solides..... 63

*L'éther et le rayonnement.*

10. Application de l'équipartition à un milieu continu..... 64
11. Examen de diverses hypothèses..... 67
*Appendice.* — Démonstrations du théorème d'équipartition..... 72
*Discussion du Rapport de M. Jeans*..... 74

RAPPORT SUR LA VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA FORMULE DE PLANCK POUR LE RAYONNEMENT DU CORPS NOIR, par M. E. Warburg.

Domaine des petites valeurs de λT..... 78
Isochromes dans le spectre visible, dans l'infra-rouge et dans l'ultraviolet... 79
Isothermes dans l'infra-rouge..... 82
Déterminations de la charge élémentaire..... 83
*Discussion du Rapport de M. Warburg*..... 86

RAPPORT SUR LA VÉRIFICATION DE LA FORMULE DU RAYONNEMENT DE PLANCK DANS LE DOMAINE DES GRANDES LONGUEURS D'ONDE, par M. H. Rubens..... 87
*Discussion du Rapport de M. Rubens*..... 92

RAPPORT SUR LA LOI DU RAYONNEMENT NOIR ET L'HYPOTHÈSE DES QUANTITÉS ÉLÉMENTAIRES D'ACTION, par M. Max Planck.

1. Difficultés de la théorie du rayonnement..... 93
2. Introduction des éléments d'action..... 98
3. Établissement de la loi du rayonnement..... 100

Pages.

4. Difficultés de l'absorption discontinue..... 109
5. Hypothèse des quanta d'émission..... 110
6. Formule d'Einstein pour les chaleurs spécifiques..... 112
7. Possibilités d'extension de l'hypothèse des quanta..... 113

*Discussion du Rapport de M. Planck*..... 115

RAPPORT SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE ET LES PROPRIÉTÉS EXPÉRIMENTALES DES GAZ PARFAITS, par M. **M. Knudsen.**

I. Hypothèses fondamentales..... 133
II. Masse et vitesse des molécules..... 133
III. Chaleurs spécifiques..... 134
IV. L'effusion moléculaire..... 135
V. Pression moléculaire thermique et courant moléculaire thermique..... 136
VI. Le manomètre absolu..... 137
VII. Courant moléculaire dans les tubes..... 137
VIII. La conduction thermique moléculaire..... 138
IX. Pression moléculaire sur un corps en mouvement..... 139
X. Écarts à partir des formules précédentes..... 140
XI. Frottement intérieur. Diffusion et conductibilité thermique..... 143
XII. Questions à résoudre..... 145

*Discussion du Rapport de M. Knudsen*..... 147

RAPPORT SUR LES PREUVES DE LA RÉALITÉ MOLÉCULAIRE (*Étude spéciale des émulsions*), par M. **Jean Perrin.**

Molécules et atomes. Loi d'Avogadro..... 153

*Théorie cinétique.*

Vitesses moléculaires. Libre parcours et grandeurs moléculaires..... 157

*Émulsions.*

Mouvement brownien. Extension des lois des gaz aux émulsions..... 161
Répartition d'équilibre dans une colonne verticale..... 167
Sphérules solides. Centrifugation fractionnée. Masse des sphérules. Extension de la loi de Stokes..... 169
Équilibre statistique d'une colonne d'émulsion. Influence de la température. Détermination des grandeurs moléculaires..... 179

*Lois du mouvement brownien.*

Théorie d'Einstein..... 189
Contrôle expérimental et détermination des grandeurs moléculaires..... 198
Mouvement brownien de rotation. Diffusion des émulsions..... 208

*Fluctuations.*

Pages.
Opalescence critique. Théories de Smoluchowski, Rayleigh et Keesom. Bleu du ciel. Fluctuations de l'orientation..... 216

*L'atome d'électricité.*

Ions des gaz. Preuve directe de la structure atomique de l'électricité. Valeurs de la charge élémentaire..... 228

*Genèse et destruction d'atomes.*

Dénombrement et charge des atomes d'hélium apparus dans une transformation. Dénombrement de ceux qui forment un volume connu d'hélium.... 240

*Spectre du corps noir.*

Détermination des grandeurs moléculaires à partir de l'hypothèse des quanta..... 246
Convergence des déterminations..... 248
*Discussion du Rapport de M. Perrin*..... 251

RAPPORT SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE DES QUANTA A DIVERS PROBLÈMES PHYSICO-CHIMIQUES, par M. **W. Nernst**.

I. Introduction de l'hypothèse des quanta..... 254
II. Comparaison avec l'expérience..... 259
III. Établissement et vérification d'une nouvelle formule..... 264
IV. Signification de la nouvelle formule..... 276
V. Prévision théorique des fréquences des corps solides..... 281
VI. Sur une loi générale relative aux propriétés des corps solides aux basses températures..... 283
*Discussion du Rapport de M. Nernst*..... 291

RAPPORT SUR LES RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES, par M. **Kamerlingh Onnes**..... 304
*Discussion du Rapport de M. Kamerlingh Onnes*..... 311

RAPPORT SUR L'APPLICATION DE LA THÉORIE DE L'ÉLÉMENT D'ACTION AUX PHÉNOMÈNES MOLÉCULAIRES NON PÉRIODIQUES, par M. **A. Sommerfeld**.

I. Éléments d'énergie et élément d'action..... 313
II. Théorie des rayons de Röntgen..... 321
III. Théorie des rayons γ..... 334
IV. L'effet photo-électrique..... 344
V. Indication d'une théorie du potentiel d'ionisation..... 363
VI. Comparaison avec les hypothèses des quanta d'énergie et des quanta d'émission de Planck..... 367
*Discussion du Rapport de M. Sommerfeld*..... 373

RAPPORT SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DU MAGNÉTISME ET LES MAGNÉTONS,
par M. P. Langevin.

Pages.

I. Détermination de l'aimantation moléculaire par le paramagnétisme des substances diluées..... 393
II. Détermination de l'aimantation moléculaire par l'aimantation à saturation et par le paramagnétisme des substances ferromagnétiques..... 396
III. L'hypothèse des magnétons de M. Weiss..... 400
IV. Relation entre le magnéton et l'élément d'action..... 402
*Discussion du Rapport de M. Langevin*..... 405

RAPPORT SUR L'ÉTAT ACTUEL DU PROBLÈME DES CHALEURS SPÉCIFIQUES,
par M. A. Einstein.

I. Relation entre les chaleurs spécifiques et la formule du rayonnement.. 407
II. Considérations théoriques sur l'hypothèse des quanta..... 419
III. Application de l'hypothèse des quanta à des faits généraux..... 429
IV. Rotation des molécules gazeuses. Hypothèse de Sommerfeld..... 432
*Discussion du Rapport de M. Einstein*..... 436

CONCLUSIONS GÉNÉRALES..... 451

ALLOCUTION FINALE DE M. ERNEST SOLVAY..... 455

TABLE DES MATIÈRES..... 457

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
49460 Quai des Grands-Augustins, 55.

SCIENCE
LIBRARY

Date Due

| Due | Returned | Due | Returned |
|---|---|---|---|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

La theorie rayonnement et les sci
QC 475.L277x 1912
3 1262 03038 3359

Y0-AAH-210